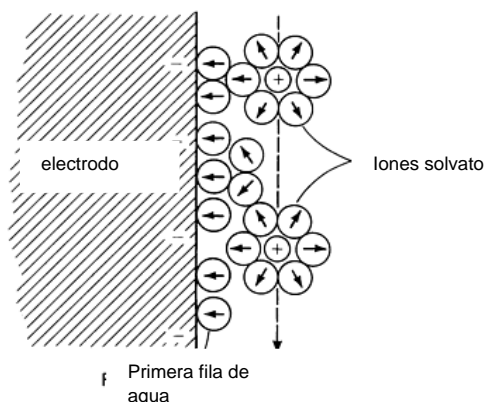


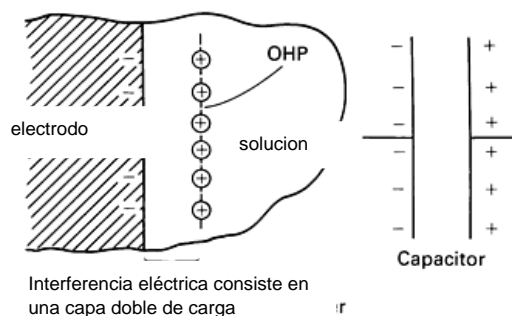
Debido al potencial y la carga en una interfaz metal/electrolito-acuoso en un electrodo, los iones y las moléculas polarizadas de agua son atraídas a la interface debido al fuerte campo eléctrico que se desarrolla en la interface. Las moléculas de agua de la primera fila limitan la distancia que los iones hidratados pueden acercarse a la interface. La Figura 2-7 muestra el diagrama de la interface cargada y las ubicaciones de los cationes en la superficie. Por ejemplo, el plano de carga positiva de los cationes que reside cerca de la superficie de una interface cargada negativamente esta a una distancia fija del metal, debido a las moléculas de agua que están entre la superficie y los iones. A este plano de carga se le llama Outer-Heimholz Plane (OHP) [60-62].

Figura 2-7: Interface de una carga y de la ubicación de los cationes en la superficie de un electrodo [62].



La estructura de la Figura 2-7 se puede representar como un capacitor cargado y se muestra en la Figura 2-8 donde el potencial se reduce a través de la interface y es simplificado como un cambio lineal en el potencial desde la superficie del metal al plano OHP [60-62].

Figura 2-8: Doble capa simplificada en la interface de un metal en solución acuosa [62].



El significado de una doble capa electrónica es que esta provee una barrera a la transferencia de los electrones. Si no existiera esta barrera en la transferencia de los electrones, la única resistencia al flujo de electrones sería la difusión de especies acuosas hacia y desde el electrodo. La superficie no se polarizaría y el potencial no cambiaría hasta que la solución sea deficiente en aceptar o donar electrones [60-62].

2.1.3.1. Energía libre

El objetivo de la termodinámica es el desarrollo de un tratamiento matemático del equilibrio químico y las fuerzas que manejan las reacciones químicas. Las fuerzas que manejan las reacciones químicas han sido expresadas en tratamientos termodinámicos como el balance entre el efecto de la energía (entalpía) y el efecto de la probabilidad. La propiedad termodinámica que relaciona la probabilidad se llama entropía. La idea de entropía ha sido expresada como la probabilidad termodinámica y es definida como el número de vías en la cual las partículas microscópicas pueden ser distribuidas entre estados de accesibilidad [60-62].

Las fuerzas que manejan las reacciones químicas dependen no solo de fórmulas químicas de las especies envueltas, también de las actividades reactantes y los productos. La energía libre es la propiedad termodinámica que ha sido asignada para expresar la entalpía de una sustancia y su probabilidad inherente. La energía libre se puede expresar como:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Ecuación 2-1}$$

donde ΔG es el cambio de la energía libre (energía libre de Gibbs), ΔH es el cambio en la entalpía, T es la temperatura absoluta y ΔS es el cambio en la entropía.

Cuando las reacciones están en equilibrio y no hay una tendencia aparente a una reacción para proceder hacia adelante o atrás entonces tenemos:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad \text{Ecuación 2-2}$$

donde ΔG° es el cambio de la energía libre bajo las condiciones especiales cuando todos los reactantes y productos se encuentran bajo unas condiciones estándar, R es la constante de los gases, y K_{eq} es una constante de equilibrio. Esta energía se conoce como energía estándar, a su vez contribuye en la predicción de las constantes de equilibrio sobre un amplio rango de condiciones. Es entonces necesario determinar el cambio de la energía estándar libre para una reacción, al restar la energía libre de los productos obtenidos a temperatura constante [60-62].

Si se construye una celda electroquímica que pueda operar bajo condiciones reversibles y si la reacción es lo suficientemente pequeña para no cambiar las actividades de los reactantes y los productos, entonces el potencial se mantiene constante, por lo tanto la energía disipada está dada por:

$$|\Delta G| = nF \cdot |E| \quad \text{Ecuación 2-3}$$

donde n es el número de electrones por átomo de las especies involucradas en la reacción, F es la carga de 1 mol de electrones, y E es el potencial de la celda. Como la energía libre tiene un signo que denota la dirección de la reacción, se debe hacer una convención termodinámica, la más común está asociada a un potencial positivo con reacción espontánea.

$$\Delta G = -nFE \quad \text{Ecuación 2-4}$$

Si la reacción ocurre bajo condiciones en las que los reactantes y productos están en estados estándar entonces la ecuación queda

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad \text{Ecuación 2-5}$$

Al combinar con la ecuación 2-2 tenemos

$$\ln K_{eq} = \frac{-nFE^\circ}{RT} \quad \text{Ecuación 2-6}$$

Finalmente, la relación entre la energía libre ΔG , y el potencial de celda ΔE , está dada por la ecuación de Nernst, la cual se emplea para calcular el potencial de un electrodo [63].

$$E = E^\circ + \frac{RT}{\eta F} * \ln \left(\frac{Ox}{Re} \right) \quad \text{Ecuación 2-7}$$

donde E es el potencial de celda en equilibrio, E° el potencial estándar, R es la constante de los gases, T es la temperatura, η es el número de electrones en la reacción, F es la constante de Faraday, y (Ox), (Re) simbolizan las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas, respectivamente [63].

2.1.4. Cinética de corrosión

La corrosión de un metal es un fenómeno electroquímico y como vimos anteriormente para que la corrosión ocurra se necesita de una reacción de oxidación (disolución de un metal o generación de óxido) y una reacción de reducción y que sucedan simultáneamente [60-62].

Como se muestra en la Figura 2-9a, el metal corroído es equivalente a un corto-circuito en una celda de producción de energía, la cual es disipada durante el consumo del reactivo en el cátodo, y la formación de productos de corrosión. Para mantener el balance de masa, la cantidad del reactivo catódico consumido debe ser igual, en términos químicos y electroquímicos, a la cantidad de productos de corrosión formados. Debido a que los electrones son liberados por la reacción anódica y son consumidos por la reacción catódica, la corrosión se puede expresar en términos de la corriente electroquímica. Expresando el balance de masa en términos electroquímicos, se puede determinar que la corriente total que fluye en la reacción catódica debe ser igual, y de signo contrario a la corriente que fluye afuera de la reacción anódica [60-62].

Si es medible, esta corriente puede ser tomada como un indicador de la tasa del proceso de corrosión y de la tasa del proceso de desgaste del material. La corriente de corrosión i_{corr} y la cantidad de metal corroído se relacionan por medio de la ley de Faraday:

$$i_{corr}t = \frac{nFw}{M} \quad \text{Ecuación 2-8}$$

donde la i_{corr} se expresa en amperios, t es el tiempo en segundos, durante el cual se produjo el flujo de corriente. nF es el número de Coulomb requerido para convertir 1 mol de un metal en producto de corrosión, donde n es el número de electrones envuelto en la reacción de disolución, y F es la constante de Faraday (96.480 mol); M es el peso molecular del metal en gramos; y w es la masa del metal corroído en gramos.

Dos observaciones adicionales se pueden hacer al referirse a la Figura 2-9b. La primera, es la gran cantidad de reacciones catódicas que ocurren simultáneamente para soportar la corrosión del metal, por ejemplo en una solución de ácido oxigenado, la corrosión del hierro puede manejar simultáneamente la reducción de protones y la reducción de oxígeno. Cuando es una aleación compleja, el proceso de corrosión del metal puede ser la sumatoria de más de uno de los procesos de corrosión. Entonces la corriente de corrosión es igual a la sumatoria de las corrientes parciales [60-62].

Por otro lado, el área de los sitios catódicos y anódicos (A_a y A_c) debe ser muy diferente (A_a mucho más pequeña que A_c , en la Figura 2-9b). Entonces aunque las corrientes catódicas y anódicas sean iguales, la densidad de corriente no lo será [60-62].

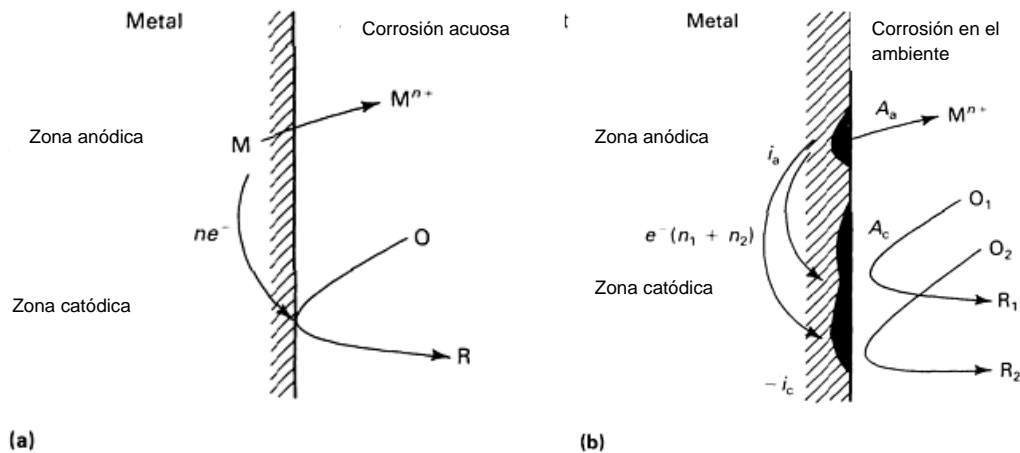
$$i_a = -i_c; A_a \neq A_c \quad \text{Ecuación 2-9}$$

Para la densidad de corriente se tiene la siguiente ecuación donde se entiende que no son iguales.

$$\frac{i_a}{A_a} \neq \frac{i_c}{A_c} \quad \text{Ecuación 2-10}$$

El termino i/A es la densidad de corriente y se designa con la letra I .

Figura 2-9: Esquema de 2 procesos distintos de corrosión debido a la diferencia en las áreas: a) Corrosión acuosa, b) Corrosión en el ambiente [62].



Esta no igualdad tiene serias complicaciones. Para una superficie suave, los sitios catódicos y anódicos están separados por unos pocos nanómetros. Las áreas se encontraran y entonces la superficie reaccionará eventualmente. Sin embargo, esta situación casi no aplica, y la presencia de irregularidades en las superficies, fases de aleaciones, límites de grano, impurezas, esfuerzos residuales, y películas de óxido de alta resistencia pueden estar confinadas a sitios específicos, y la corrosión no va a ser general, pero si localizada. La combinación específica de un ánodo pequeño y un cátodo grande lleva a la disolución del metal a un pequeño número de áreas localizadas, cada una de estas áreas con una gran densidad de corriente. Esta situación ocurre durante el proceso de corrosión por picadura y agrietamiento [60-62].

La corrosión es un proceso complicado, que puede ocurrir de diferentes formas y es afectado por variables químicas, electroquímicas y metalúrgicas, incluyendo:

- La composición y propiedades metalúrgicas de un metal o aleación.
- La composición química y propiedades físicas como la conductividad y la temperatura del ambiente.
- La presencia o ausencia de un recubrimiento en la superficie.
- Las propiedades de los recubrimientos, como la resistividad, el espesor.

La termodinámica de una reacción particular de corrosión es determinada por los valores relativos de equilibrio de los potenciales, de las reacciones envueltas. Estos potenciales pueden ser determinados a partir de la ecuación de Nerst. Entonces si la reacción ocurre un metal M se corroe como M^{n+} , por lo tanto:

$$\frac{(E_e)_{M^{n+}}}{M} < (E_e)_{\frac{O}{R}} \quad \text{Ecuación 2-11}$$

Pero entonces la pregunta más importante para la ingeniería de corrosión es, que tan rápido ocurre una reacción de corrosión?

2.1.4.1. Control de activación

La tasa de corrosión puede ser controlada totalmente por la transferencia de carga anódica o catódica. Ambas reacciones pueden estudiarse individualmente usando métodos electroquímicos en los cuales el potencial eléctrico aplicado a un electrodo (o la corriente que fluye a través del electrodo) es controlado y la corriente resultante (o potencial del electrodo) medida. Es decir, la corriente del potencial, o polarización, y las curvas para ambas reacciones pueden ser determinadas. Un ejemplo de la polarización anódica es la curva mostrada en la Figura 2-10. Esta curva para la reacción anódica sigue la ecuación de Butler –Volmer.

$$i = i_o \left(\exp \left(\beta \frac{nF}{RT} \eta \right) - \exp \left(-(1 - \beta) \frac{nF}{RT} \eta \right) \right) \quad \text{Ecuación 2-12}$$

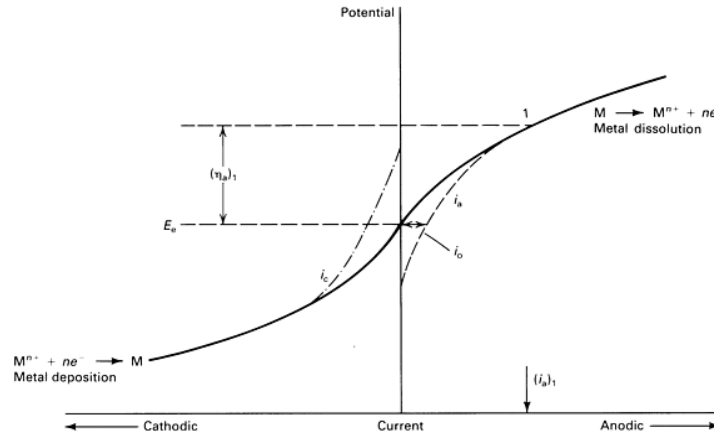
donde R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, y β el coeficiente de simetría tomado cerca a 0.5. El término η es el sobrepotencial, definido por:

$$\eta = E - E_e \quad \text{Ecuación 2-13}$$

El sobrepotencial es la medición de que tan lejos está la reacción de su equilibrio. En equilibrio ($E=E_e$, $\eta=0$), no se puede medir el flujo de una corriente. Sin embargo, el equilibrio es dinámico, con la tasa de disolución del metal, i_a , igual a la tasa de deposición de cationes del metal [60-62].

Si el potencial se hace más positivo (anódico) que el potencial de equilibrio, entonces $i_a > |i_c|$ y ocurre la disolución del metal. Similarmente, para potenciales catódicos, ósea $i_a < |i_c|$ y la deposición de cationes del metal.

Figura 2-10: Relación de la corriente vs. el potencial para la disolución de un metal [62].



En un rango de potencial corto, las dos reacciones son opuestas, pero para rangos de potencial alto, una reacción ocurre a una tasa insignificante, y el sobrepotencial se encontraría en la región de Tafel, como se indica en el punto 1 de la Figura 2-10 [60-62]. El último término en la ecuación 2-12 se puede obviar y entonces la densidad de corriente de la disolución del metal está dada por:

$$i_a = i_o (\exp(\beta \frac{nF}{RT} \eta)) \quad \text{Ecuación 2-14}$$

despejando en función del sobrepotencial

$$\eta_a = b_a \log \left(\frac{i_a}{i_o} \right) \quad \text{Ecuación 2-15}$$

donde b_a es el coeficiente de Tafel dado por

$$b_a = \frac{2.303RT}{\beta nF} \quad \text{Ecuación 2-16}$$

y es obtenido a partir de la curva de η_a contra el log de i_a . La intercepción de esta curva es igual al valor de i_o . El mismo proceso ocurre para el sobrepotencial catódico, un coeficiente de Tafel es obtenido para la deposición de los cationes del metal.

$$b_c = \frac{-2.303RT}{(1-\beta)nF} \quad \text{Ecuación 2-17}$$

Un análisis similar se desarrolla para el proceso catódico, en la Figura 2-11, se muestran las dos curvas de potencial vs corriente (curvas de polarización).

Si las dos reacciones ocurren en el mismo proceso de corrosión, entonces la corriente anódica que fluye debido a la disolución del metal debe ser balanceada por una corriente catódica igual debido a la reducción de O a R, donde $i_a = -i_c = i_{corr}$.

i_{corr} es la corriente de corrosión. Esta condición puede ser alcanzada solo con un potencial de corrosión, E_{corr} el cual debe estar entre los potenciales de equilibrio

$$(E_e)_a < E_{corr} < (E_e)_c \quad \text{Ecuación 2-18}$$

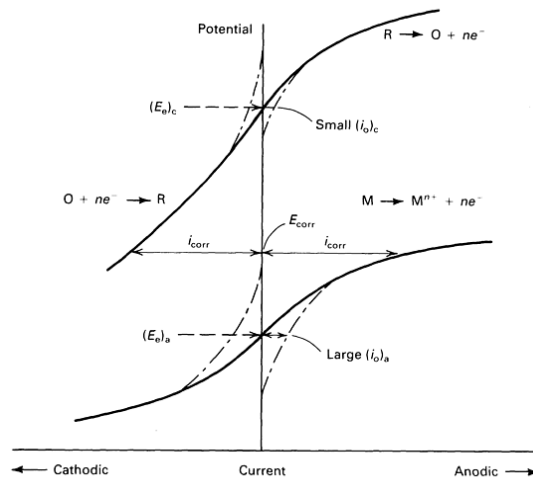
Así que la reacción de disolución del metal es manejada por la activación del sobrepotencial anódico.

$$\eta_a^A = E_{corr} - (E_e)_a \quad \text{Ecuación 2-19}$$

Y la reacción catódica es manejada por la activación del sobrepotencial catódico.

$$\eta_c^A = E_{corr} - (E_e)_c \quad \text{Ecuación 2-20}$$

Figura 2-11: Relación de la corriente vs el potencial para la disolución de un metal (oxidación) y la reacción de reducción [62].



Dos aclaraciones se deben hacer respecto a la Figura 2-11.

Primero que la termodinámica que maneja la fuerza de corrosión es igual a la diferencia de potencial en equilibrio:

$$\Delta E_{therm} = (E_e)_c - (E_e)_a \quad \text{Ecuación 2-21}$$

Generalmente, ΔE_{therm} es grande, y la reacción opuesta puede ser descartada. Consecuentemente, el potencial de corrosión está en la región de Tafel para ambas reacciones [60-62].

Segundo, las dos curvas de polarización no deben ser necesariamente simétricas y muy pocas veces son idénticas, la forma de la curva está determinada por el cambio de corriente y el coeficiente de Tafel, este último está determinado por n y β . Como se muestra en la Figura 2-11, la disolución de posición del metal tiene una alta i_0 , y las brechas son cercanas simétricamente, como se espera para β cerca al 0.5. La consecuencia de una i_0 alta es que la curva de corriente vs. potencial está empinada, y solo pequeños potenciales son requeridos para alcanzar corrientes altas. Contrastando, la relación de corriente vs. potencial para la reacción catódica es poca debido a una corriente i_0 pequeña, y las brechas anódica y catódica no son simétricas. Antes de

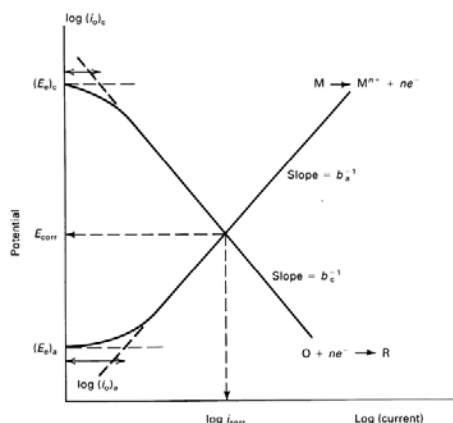
interpretar esta falta de simetría en términos de un coeficiente de simetría mal definido, es suficiente decir que se tienen en cuenta en los coeficientes de Tafel [60-62].

Debido a que ambas reacciones ocurren en sitios diferentes en la misma superficie, la corriente de corrosión no se puede medir acoplando el material a un dispositivo para medir corriente. El potencial de corrosión puede ser medido contra un electrodo de referencia usando un voltímetro con una entrada de impedancia lo suficientemente alta para no introducir corriente en el circuito a medir [60-62].

El valor actual del potencial de corrosión no se puede predecir a partir del potencial de equilibrio y por lo tanto no tiene una termodinámica básica. La Figura 2-11 muestra que su valor es determinado por la pendiente de la gráfica corriente vs. potencial para las dos reacciones y por ende por los parámetros cinéticos (i_0 , β , n) para las dos reacciones. Debido a que su valor determina las propiedades de más de una reacción, el potencial de corrosión es con frecuencia un término de potencial mixto.

En la literatura, diagramas como el de la Figura 2-11, se grafican en la forma de $\log i$ vs E . El signo algebraico de la corriente catódica es descartado para que las corrientes anódicas y catódicas puedan estar graficadas en el mismo cuadrante, así como se muestra en la Figura 2-12.

Figura 2-12: Diagrama de Evans para el proceso de corrosión [62].



Estos diagramas son más conocidos como diagramas de Evans. Las dos porciones lineales en las curvas de $\log |i|$ vs. E están en las regiones de Tafel con pendientes dadas por las ecuaciones 2-16 y 2-17. El intercambio de corriente para las dos reacciones puede ser obtenido por la extrapolación de las líneas de Tafel a los respectivos potenciales de equilibrio. El hecho de graficar los diagramas linealmente o logarítmicamente es a manera de conveniencia. Algunas veces en los diagramas logarítmicos, se ignora la no linealidad en los potenciales de equilibrio, y las curvas se grafican totalmente lineales. La intersección de las dos curvas de polarización en los diagramas de Evans nos da el valor de corriente de corrosión y el potencial de corrosión [60-62].

2.2. Fundamentos de plasma

El término plasma fue propuesto inicialmente por Irving Langmuir en 1929 para el comportamiento de un gas ionizado que se encontraba a altas corrientes en los tubos al

vacío. Se encontró que los plasmas exhibían un comportamiento diferente a un gas ideal o no ideal y que eran claramente diferentes de los otros dos estados de la materia [64, 65]. Por lo tanto, se puede definir el plasma como un estado de la materia en el cual un gas tiene partículas cargadas positivas (iones) y negativas (electrones) y se encuentran confinadas de tal manera que interactúan con otros átomos, o moléculas neutras de tal manera que forman un medio eléctricamente neutro [66].

La generación de un plasma ocurre en procesos muy energéticos, en los cuales la energía que se aplica en un gas es muy alta o la temperatura a la que el gas se encuentra sometido es alta. La causa por la cual los iones (positivos y negativos) dentro del gas no se equilibran es debido a que cuando, los iones y los electrones se combinan también ocurren interacciones de los iones con las moléculas o átomos neutros logrando la generación de más iones por las colisiones [64, 66].

2.2.1. Grado de ionización y densidad del plasma

Los plasmas utilizados en materiales tienen una baja energía de ionización y el grado de ionización se mide con el cociente que existe entre la energía de las especies cargadas y las especies neutras. El valor del cociente varía de acuerdo a las características de los plasmas, para materiales ($10E-6 < X < 10E-1$). Es importante que las presiones de trabajo para este tipo de plasmas se encuentra en el rango de $10E-5 - 10E-1$ Torr. Por lo tanto la concentración de iones, moléculas y átomos varía entre $10E11$ y $10E17 \text{ cm}^{-3}$ y a esta concentración se le conoce como densidad de plasma [66].

2.2.2. Temperatura de los electrones del plasma, plasmas térmicos y plasmas fríos

Cuando se aplica un campo magnético a presiones bajas $< 10^{-2}$ Torr, los electrones son acelerados hasta alcanzar energías muy altas, debido a que a bajas presiones disminuyen las probabilidades de colisión entre los componentes del plasma. Esto genera que el plasma entre en un desequilibrio térmico porque la temperatura de los electrones T_e es diferente de los átomos y moléculas del gas ($T_e \neq T_g$). A presiones más elevadas existen más colisiones entre los electrones y las demás componentes del gas, por lo tanto existe un proceso de termalización lo que significa que la energía de los electrones y las otras especies es igual o muy parecida por lo tanto $T_e = T_g$. Los plasmas en los cuales la temperatura de los electrones es diferente a la del gas son llamados plasmas fríos lo cual permite que se activen reacciones químicas de alta energía [66].

La temperatura del plasma depende de la energía de las partículas que se encuentran en él y del campo magnético que lo mantiene confinado, en este caso los electrones que se encuentran en un plasma generado en una cámara de vacío pueden tener una energía que varía entre 2 y 10 eV y la temperatura a la que se encuentran estos electrones está asociada con la constante de Boltzmann $T = E/K_B$, por lo tanto para un electrón con energía de 2 eV la temperatura T_e es de 23000 K. Sin embargo, como existen pocos electrones confinados el calor que contienen es poco y la capacidad de transferir este calor a las paredes de la cámara es muy baja, por lo tanto las paredes de la cámara no se derriten o alcanzan altas temperaturas. Como los electrones son las partículas que poseen mayor energía, estos son los que mayor temperatura tienen, los átomos del gas, moléculas y iones son menos energéticos. Para los átomos y moléculas del gas la

energía oscila entre 0.025 eV $T_e=293$ K y para los iones la energía se encuentra alrededor de 0.04 eV $T_i=500$ K [64].

2.2.3. Neutralidad del plasma y región de apantallamiento

Los plasmas tienden a mantener un equilibrio neutro eléctrico dentro de su confinamiento, y sus cargas están homogéneamente distribuidas de modo que un cambio en las cargas puede generar un desequilibrio en la densidad de las partículas (positivas y negativas), lo cual da lugar a la aparición de fuerzas electrostáticas. A este efecto se le conoce como región de apantallamiento y se crea por la inserción de una carga negativa dentro del plasma. La longitud de Debye λ_D permite identificar la dimensión espacial permitida para generar el apantallamiento y está determinada por la siguiente ecuación [66]:

$$\lambda_D = 69(T_e/N_e)^{1/2} \quad \text{Ecuación 2-22}$$

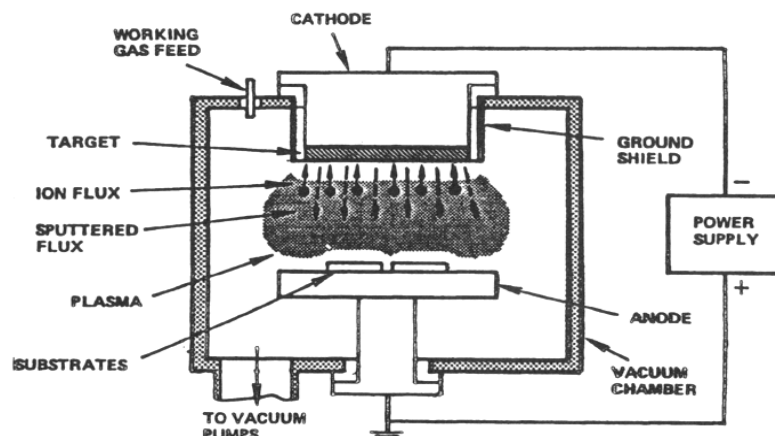
donde N_e es la densidad electrónica y T_e es la temperatura electrónica en el plasma.

2.3. Fundamentos de sputtering

La técnica de espurreo o sputtering se basa en el bombardeo de un material o blanco con iones acelerados que se producen a través de una descarga eléctrica en un plasma, entonces, el bombardeo provoca que los átomos de la superficie del blanco sean arrancados [66, 67]. También se puede definir como el fenómeno de la transferencia de momento a partir de un proyectil energético en un blanco sólido o líquido, resultando en la eyección de átomos o moléculas de una superficie [68].

En el proceso de deposición por sputtering, el blanco y el sustrato se encuentran en una cámara de vacío, a una presión de 10^{-4} y 10^{-7} Torr. Un diagrama esquemático del proceso de sputtering se muestra en la Figura 2-13. El blanco, (también conocido como cátodo) se conecta a un voltaje negativo, y el sustrato generalmente está enfrente al blanco. Una luz aparece después de que se introduce un gas inerte en la cámara con vacío. Presiones típicas de trabajo son alrededor de 20 a 150 mTorr [68].

Figura 2-13: Proceso de sputtering [68].



La erosión del blanco de sputtering está dada por:

$$R = 62.3 \frac{JSM_A}{\rho} \text{ \AA/min} \quad \text{Ecuación 2-23}$$

donde J es la densidad de corriente, S es el rendimiento de sputtering, M_A es el peso atómico, y ρ es la densidad del blanco. El rendimiento de sputtering asume un rayo incidente perpendicular al blanco y consiste de un arreglo de átomos y se expresa así:

$$S = \text{constante} \frac{M_i M_t E_i}{(M_i + M_t) U} \text{ atom/ion} \quad \text{Ecuación 2-24}$$

donde M_i es la masa del átomo incidente, M_t la masa del átomo en el blanco, E_i es la energía cinética del rayo incidente y U el calor de sublimación del material usado como blanco.

Las ventajas de la técnica de sputtering son [66]:

- Deposición a temperatura baja.
- Variedad de evaporar distintos materiales.
- Deposición de mezclas y aleaciones manteniendo la composición del blanco.
- Buena adherencia de la película depositada.
- Control de la velocidad de erosión del blanco.

2.3.1. Sputtering con magnetrón desbalanceado

Existen varias técnicas para depositar recubrimientos entre las cuales se encuentra el sputtering con magnetrón convencional. Este sistema ha sido usado desde los años setenta [69, 70], y con el tiempo la técnica se ha ido mejorando. Con el fin de mantener una tasa alta de sputtering sobre el blanco se inició con el sistema de sputtering con magnetrón balanceado y se han obtenido diversos avances debido a los requerimientos de la industria y es así como se han logrado buenos resultados a nivel de densidad de depósito [67].

Window y Savvides [24, 71-73], demostraron que es posible mantener un buen sputtering del blanco, y al mismo tiempo aumentar la densidad de corriente iónica hacia el sustrato, con una configuración del campo magnético diferente, el llamado modo desbalanceado. En el magnetrón desbalanceado, algunas de sus líneas magnéticas se dirigen hacia el sustrato, permitiendo de esta forma que un número de electrones que se encuentran confinados en el blanco, puedan seguir en forma de trayectorias helicoidales, las líneas de campo magnético en dirección al sustrato. Estos electrones, arrastran iones del blanco hacia el sustrato por atracción siguiendo las leyes de Coulomb, logrando así una mayor densidad de corriente iónica sobre el sustrato, lo cual ha demostrado ser eficiente para modificar la microestructura de las películas y en particular para formar depósitos con mayor densidad y menor rugosidad.

El bombardeo iónico al sustrato es importante durante el crecimiento de muchos tipos de películas, particularmente para recubrimientos duros. Los iones que son atraídos hacia el sustrato causan re-sputtering que ayuda a llenar espacios vacíos ("voids"). Además, transfieren energía a los átomos superficiales, dándoles mayor movilidad, lo que permite películas más densas y estequiométricas. Estudios del efecto del mayor bombardeo

iónico sobre la microestructura de las películas, utilizando el magnetrón desbalanceado han demostrado mejoras en la adherencia y la resistencia de los depósitos [24]. Este desarrollo permite obtener estructuras densas a bajas temperaturas, las cuales pueden incrementar la vida útil del conjunto recubrimiento-sustrato al estar sometido a altas tasas de desgaste, fatiga y corrosión.

El magnetrón desbalanceado es en sí un método muy poderoso, utilizado actualmente en muchas aplicaciones, particularmente en la microelectrónica y la ingeniería de superficies para la producción de películas y recubrimientos.

2.3.2. Sputtering reactivo

Esta técnica consiste en pulverizar el metal (sputtering) con corriente continua en presencia de un gas reactivo el cual interacciona con la capa del material que se está depositando. Sin embargo, el gas reactivo genera cambios en el proceso de descarga ya que este gas también interactúa con la superficie del blanco que se esté usando (esta reacción tiene una baja probabilidad) [66].

Existe una tendencia de los átomos que llegan a la superficie de los sustratos a interactuar con el gas reactivo por un efecto de captura conocido como “gettering”, el cual fomenta la conformación de compuestos entre el metal evaporado y el gas reactivo [66, 68].

2.4. Fundamento de crecimiento de recubrimientos

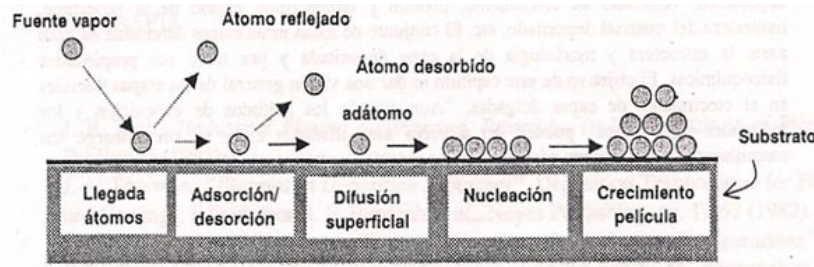
Las propiedades de las capas delgadas pueden ser muy diferentes a las del material masivo, este comportamiento se incrementa a medida que el espesor de la capa es más delgado. El cambio en las propiedades se atribuye a la estructura de las capas y a los procesos que ocurren cuando la película inicia su crecimiento. El proceso de condensación de un gas sobre una superficie es un fenómeno termodinámico complejo, en el que suceden diferentes etapas, desde la llegada de los átomos de vapor a la superficie hasta la formación de estructuras ordenadas o desordenadas de átomos, lo cual determina la morfología y cristalinidad de la película. Este es un sistema complejo en el que intervienen diferentes variables como la naturaleza del gas, presión, temperatura, el estado de la superficie, el ritmo de llegada de los átomos, la presencia de impurezas, la geometría del sistema. Por lo tanto, el debido conocimiento de las variables es esencial a la hora de estudiar los procesos de nucleación [66, 67, 74].

2.4.1. Proceso de nucleación

El proceso se puede definir como se muestra en la Figura 2-14, y cuenta con los siguientes pasos [66]:

- Llegada y acomodación de los átomos sobre la superficie
- Adsorción/desorción de los átomos sobre la superficie
- Difusión superficial de los átomos adsorbidos sobre la superficie
- Nucleación, con formación de agregados atómicos
- Crecimiento de la película continúa.

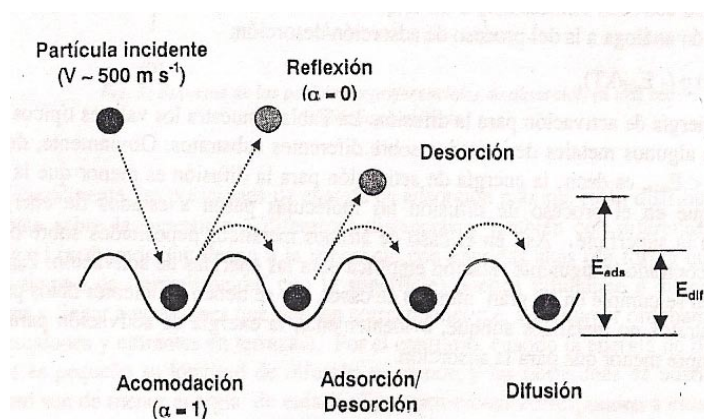
Figura 2-14: Etapas iniciales del crecimiento de capas delgadas mediante fase vapor [66].



2.4.1.1. Llegada y acomodación de átomos sobre la superficie

Cuando los átomos o moléculas evaporados llegan a la superficie del sustrato, ocurren diferentes fenómenos según sea la energía y el tipo de interacción adsorbente/adsorbato. En los procesos de PVD la velocidad de las moléculas es de un orden mayor a la de otros procesos. Sin embargo, vamos a suponer que la energía de las partículas es lo suficientemente baja para no afectar las propiedades del material. En la Figura 2-15 se muestra que las partículas llegan a la superficie con una velocidad alrededor de 500 m/s, estas ceden parte de su energía a la red del sustrato y esta se manifiesta en forma de calor. Luego las partículas oscilan con una frecuencia de vibración propia hasta alcanzar un equilibrio térmico, pero también pueden ser expulsados por un proceso de desorción [66].

Figura 2-15: Esquema de etapas iniciales de la llegada de átomos a una superficie y de los procesos de adsorción/desorción y difusión simultánea en la superficie [66].



Los átomos pueden ser eyectados de la superficie de dos maneras. La primera consiste en que la atracción de los átomos incidentes y los de la superficie es muy pequeña o nula, por lo tanto el tiempo de interacción es muy pequeño del orden de 10^{-13} s, después del cual el átomo sale de la superficie con un intercambio de energía muy pequeño. Se trata de un fenómeno de reflexión 'especular', típico de los gases inertes o

de moléculas no polares [66]. El otro caso consiste en que existe una fuerte atracción de los átomos que llegan a la superficie con los de la propia superficie, y el tiempo de interacción entre ellos es mayor, de varios períodos de vibración de la red. Entonces, el átomo puede ser adsorbido sobre la superficie y mantenerse vibrando con la misma frecuencia, aunque puede moverse en pequeñas distancias, superando en este caso las barreras de energía potencial de los átomos de la superficie. Se trata de un proceso de *difusión superficial*, impulsada por la energía cinética residual del átomo depositado. En uno de estos saltos las partículas pueden abandonar la superficie en un fenómeno de desorción, y cuando esto ocurre la dirección de salida es completamente independiente de la dirección de llegada [66].

El intercambio de energía se puede describir con el coeficiente de acomodación térmica y se le conoce como coeficiente de acomodación.

$$\alpha = \frac{E_{inc} - E_{refl}}{E_{inc} - E_{ads}} \quad \text{Ecuación 2-25}$$

donde α es el coeficiente de acomodación, E_{inc} es la EK de los átomos incidentes, E_{refl} es la EK de los átomos reflejados, E_{ads} es la EK de los átomos adsorbidos una vez que han alcanzado el equilibrio con la superficie. El significado de α representa la energía disipada en el sustrato y la que quedaría después de la adsorción, puede presentar dos valores extremos 0 cuando hay reflexión y 1 cuando hay pérdida de energía en la red y la partícula es adsorbida [66].

Se puede hacer una aproximación a partir de la temperatura:

$$\alpha = \frac{T_{inc} - T_{refl}}{T_{inc} - T_{ads}} \quad \text{Ecuación 2-26}$$

siendo T_{inc} y T_{refl} la temperatura equivalente de los átomos incidentes y reflejados (respectivamente), y T_{sub} la temperatura del sustrato. Se ha observado que el coeficiente de acomodación térmica se aproxima a la unidad cuando la energía de las partículas incidentes es menor que la energía necesaria para que se produzca la desorción, E_{ads} , una vez, que la partícula alcanza el equilibrio térmico con la superficie [65, 66].

2.4.1.2. Adsorción / desorción sobre la superficie del sustrato

Las partículas que se han acomodado sobre la superficie a una temperatura T , vibraran inicialmente con una frecuencia propia. Eventualmente, las partículas con mayor energía de vibración pueden acabar desorbiéndose de la superficie. El número de átomos que escapan por unidad de tiempo (frecuencia de desorción) ν_{des} depende de la E_{ads} que es la misma energía de enlace o interacción del átomo con la superficie, entonces [65, 66]:

$$\nu_{des} = \nu_0 \exp \left(-\frac{E_{ads}}{KT} \right) \quad \text{Ecuación 2-27}$$

y el tiempo de residencia antes de la desorción:

$$\tau_{res} = \frac{1}{\nu_{des}} \quad \text{Ecuación 2-28}$$

Por lo tanto, cuanto más alto es el valor de Eads menor es la frecuencia de desorción y el tiempo medio de residencia es mayor. Para la temperatura ocurre lo contrario, a temperaturas altas se favorece la desorción. La energía de adsorción depende de muchos factores que se relacionan con el tipo de enlace de la partícula y el sustrato o partícula y otras partículas (cuando se adsorbe sobre capas ya formadas).

Se puede calcular el número de átomos adsorbidos por unidad de tiempo y superficie, Vads, y la relación es la siguiente:

$$v_{ads} = \frac{\alpha V_{inc}(N_{sup} - N_{ads})}{N_{sup}} \quad \text{Ecuación 2-29}$$

Nsup es el número de posiciones libres sobre la superficie, Nads es el número de las posiciones ocupadas, Vinc es el flujo de átomos incidentes.

También se puede calcular el ritmo de desorción Vdes, es decir el número de partículas que escapan por unidad de tiempo [65, 66].

$$V_{des} = v_{des}N_{ads} = N_{ads}v_o \exp\left(\frac{-E_{ads}}{KT}\right) \quad \text{Ecuación 2-30}$$

Esta ecuación nos muestra que entre más pequeña es la energía de adsorción mayor es la velocidad de desorción, y lo mismo ocurre al elevar la temperatura del proceso [65, 66].

2.4.1.3. Difusión superficial

Las partículas no permanecen en una posición fija sobre la superficie durante el tiempo de residencia, debido a estados de vibración o a su energía cinética residual, estas partículas pueden moverse sobre la superficie, sobremontando las barreras de potencial interatómicas y saltando de una posición a otra. Este es un proceso activado térmicamente, en el que la frecuencia de salto v_{dif} , vendrá dada por la expresión [65, 66]:

$$v_{dif} = v_o \exp\left(\frac{-E_{dif}}{KT}\right) \quad \text{Ecuación 2-31}$$

Edif es la energía para la activación de la difusión

Para que la difusión se produzca debe cumplirse que la energía de activación para la difusión sea menor que la de adsorción ya que en el proceso de difusión las partículas pasan a estados de energía equivalentes sobre la superficie.

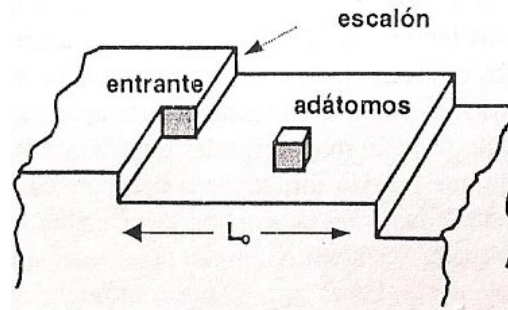
Se puede calcular el coeficiente de difusión superficial, Ddif el cual está dado por la ecuación de Einstein:

$$D_{dif} = a^2 v_{dif} = a^2 v_o \exp\left(\frac{-E_{dif}}{KT}\right) \quad \text{Ecuación 2-32}$$

a es el parámetro de red

En la Figura 2-16 se muestra el proceso de difusión los adátomos (átomos adsorbidos) que recorren cierta distancia y se quedan quietos al encontrar una posición donde la energía de enlace sea más elevada que en otras posiciones. La partícula quedaría entonces enlazada con la superficie, iniciando un sitio de nucleación. Las posiciones con mayor energía de enlace pueden ser escalones, defectos, enlaces no saturados, etc [65, 66].

Figura 2-16: Esquema de las posiciones preferenciales de absorción en una red cristalina ordenada [66].



Las posiciones de energía de adsorción máxima tienen una distribución estadística sobre la superficie a diferentes distancias y también con diferentes valores de energía. Las partículas con alta energía pueden difundirse a distancias mucho mayores y llegar a distancias que pueden corresponder a un mayor ordenamiento cristalino (escalones y entrantes en terrazas). Si la energía de la partícula es baja la longitud de difusión es menor, y las posiciones que se pueden alcanzar son de menor energía de enlace [65, 66].

Durante el tiempo de difusión existe la posibilidad de desorción, para que el átomo quede totalmente adsorbido el tiempo de residencia, T_{res} , debe ser mayor que el tiempo de difusión, T_{dif} . Entonces la posibilidad de adsorción/desorción está dada por el coeficiente de incorporación S .

$$S = \frac{\tau_{res}}{\tau_{dif}} \quad \text{Ecuación 2-33}$$

Si $S \geq 1$ los adátomos tienen tiempo suficiente para emigrar hasta una posición de enlace, incorporándose a la superficie. Si $S < 1$ las posibilidades de que ocurra la desorción es mayor.

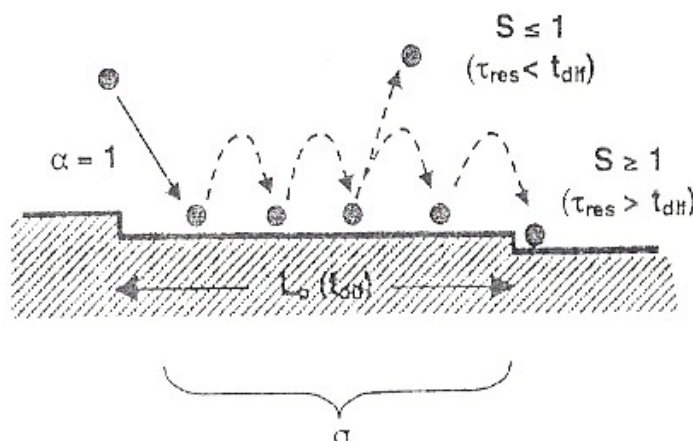
En un proceso de difusión aleatorio podemos calcular el tiempo de difusión necesario para recorrer la distancia que separa las posiciones de fuerte adsorción. Por lo tanto [65, 66]:

$$S = \left(\frac{a}{L_0}\right)^2 \exp\left(\frac{E_{ads}-E_{dif}}{KT}\right) \quad \text{Ecuación 2-34}$$

La probabilidad de los procesos de adsorción/desorción con difusión está determinada por la relación a/L_0 , y depende fuertemente de la diferencia de energías de adsorción y difusión, estas dos dependen de la naturaleza del gas adsorbido y del sustrato, y del estado de la superficie.

Los valores de α , explicado anteriormente y S definen el proceso de difusión como se muestra en la Figura 2-17, en donde α se refiere a la interacción energética de las moléculas a la llegada al sustrato y S describe la probabilidad de adsorción durante el tiempo de residencia como se observó en la Figura 2-16.

Figura 2-17: Esquema de los procesos de acomodación, difusión, y captura de átomos en las primeras etapas del crecimiento de capas [66].



Finalmente, existe otro parámetro que mide la probabilidad de que un átomo sea definitivamente adsorbido sobre la superficie del sustrato, y es el coeficiente de captura, definido como:

σ = número de átomos incorporados/número de átomos que llegan.

σ depende fuertemente de los parámetros de los procesos de adsorción/desorción y difusión. A su vez, este coeficiente puede tener una gran influencia sobre la morfología de las capas depositadas, independientemente de otros factores [65, 66].

2.4.1.4. Nucleación y primeros estadios del crecimiento de la película

El crecimiento de los núcleos puede estar constituido por átomos individuales o por pequeñas agrupaciones de átomos. Los factores más importantes que controlan la cinética de formación de los núcleos dependiendo del proceso, son la naturaleza y el estado de la superficie, y las energías de adsorción de los átomos de la superficie y de cohesión o enlace entre ellos [65, 66].

La relación de supersaturación es uno de los parámetros que controla el proceso de nucleación. Está determinada por la relación entre el flujo de átomos que llega a la superficie y el flujo de los átomos que se eyectan.

Supersaturación = V_{inc}/V_{des}

Se pueden presentar tres casos en función de la supersaturación

- Cuando la relación de supersaturación >1 , el número de partículas que llegan es mayor que el de las que se desorben, dando lugar a los fenómenos de nucleación y posterior crecimiento continuo de capas [65, 66].
- Cuando el flujo de átomos que inciden $V_{inc} > V_{dif} \cdot N_{ads}$, los átomos quedan atrapados antes de que puedan difundirse o desorberse, esto impide la difusión y los átomos quedan fijos en la posición de llegada dando lugar a estructuras metaestables. En el caso de materiales con enlace fuerte (SiO_2 , Si, C) entre los átomos, la capa depositada es amorfa. Al contrario, materiales con enlace más débil y poco dirigido (metales) dan lugar a películas policristalinas [65, 66].
- Cuando $V_{inc} < V_{des}$ (procesos de deposición lentos), no puede haber crecimiento de película. Sin embargo, puede formarse una monocapa si la energía de adsorción es alta ($E_{ads} > E_{enl}$, siendo E_{enl} la energía de enlace entre los átomos que forman la capa).

Bajo condiciones normales de supersaturación, los átomos tienen el tiempo para difundirse y alcanzan posiciones de mínima energía potencial, que permiten la formación de núcleos estables [65, 66].

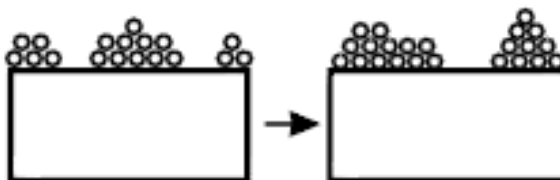
Existen tres modelos básicos de nucleación según sean los valores de energía de adsorción y de enlace.

2.4.1.4.1. Mecanismo de nucleación de volmer-weber (formación de islas)

Este mecanismo puede darse cuando la capa y el sustrato están formados por materiales disimilares o tienen una estructura cristalina diferente. Se forman pequeños núcleos aislados sobre la superficie del sustrato y prevalece cuando los átomos que alcanzan la superficie tienen una energía de adsorción baja, de esta manera se difunden sobre la superficie, interactuando más entre ellos que con el sustrato [65, 66].

En la Figura 2-18 se muestra como los átomos que llegan a la superficie se difunden, siendo absorbidos en posiciones donde la energía de enlace con el sustrato es más elevada. Con la llegada de más partículas se da la formación de islas o aglomerados estables, que crecen por la llegada de más átomos o la difusión superficial de adátomos. Estos aglomerados y los adátomos pueden tener movilidad sobre la superficie y pueden existir “choques” que provocan el intercambio de material. Posteriormente los aglomerados más grandes absorben a los pequeños y de esta manera aumentan su tamaño. A medida que los aglomerados crecen dejan espacios vacíos entre ellos, los cuales se llenan posteriormente debido a que presentan energía de enlace más elevada y los adátomos pueden llegar a estas posiciones [65, 66].

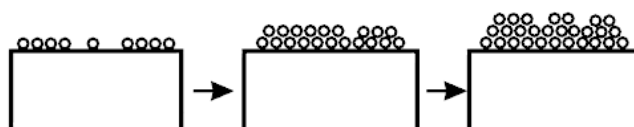
Figura 2-18: Modelo de nucleación de Volmer-weber [65].



2.4.1.4.2. Mecanismo de Frank-van der Merwe (monocapas)

Este tipo de mecanismo prevalece cuando el material depositado y el sustrato presentan una estructura cristalina y el enlace entre los átomos es similar, la energía de enlace es menor que la energía de los átomos adsorbidos. En la Figura 2-19 se propone que la formación de capas se favorece en los sistemas epitaxiales cuando la interacción entre el sustrato y los átomos de la película es viable, es decir cuando la energía de la interfaz es baja y al mismo tiempo, el desajuste de la red cristalina (al pasar del sustrato a la película) es pequeño. Los átomos quedan adsorbidos en las posiciones de llegada si la densidad de puntos de adsorción es uniforme, los núcleos se extienden sobre toda la superficie en forma homogénea, con la formación de una monocapa y el crecimiento continúa de monocapa en monocapa [65, 66].

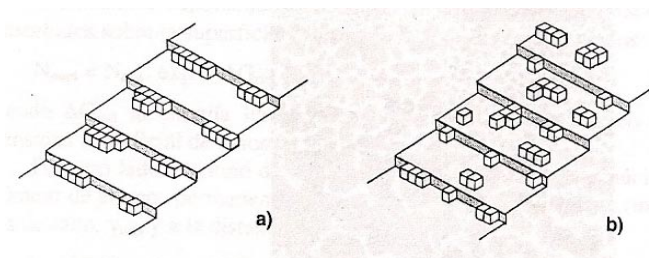
Figura 2-19: Modelo de Frank – Van der Merwe [65].



A medida que crece el espesor de la capa, el desajuste de la red da lugar a un aumento continuo de las tensiones internas llevando a una situación de inestabilidad en el crecimiento. En este caso existe un espesor crítico a partir del cual la estructura de la capa se hace inestable (o metaestable, en algunos casos) y el crecimiento deja de ser uniforme, pasando al modo Volmer-Weber [65, 66].

Para el crecimiento sobre terrazas, como se observa en la Figura 2-20, se presentan dos opciones que dependen de la longitud de difusión de los adátomos y de la energía de adsorción del sustrato (parámetro S). El parámetro S se describió en la sección de difusión superficial. Cuando $S > 1$, los adátomos son capaces de alcanzar los escalones de la superficie, de forma que las terrazas crecen en anchura. Se dice entonces que el crecimiento se verifica por propagación de escalones (Figura 2-20a), manteniéndose las terrazas completamente planas durante el proceso de crecimiento. En cambio, cuando $S < 1$ (baja longitud de difusión), los núcleos de crecimiento se van formando aleatoriamente sobre las superficies de las terrazas, hasta ocupar toda la superficie (Figura 2-20b). En este caso, la rugosidad de la superficie primero aumenta hasta que las terrazas se saturan, quedando de nuevo planas [65, 66].

Figura 2-20: Modos de crecimiento del mecanismo de Frank-van der Merwe: a) nucleación en escalones, b) nucleación sobre terrazas [66].

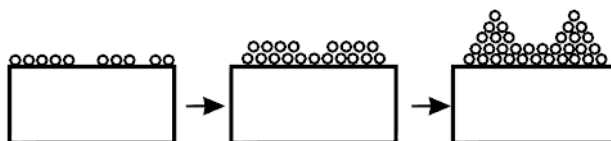


Las películas que se depositan bajo este modelo son cristalinas, con superficies atómicamente planas, y con la misma orientación que el sustrato. Cuando la capa depositada y el sustrato tienen la misma estructura cristalina (es decir son isomorfos), y el desajuste de red es pequeño, el crecimiento se realiza como si se tratase de un mismo cristal (homoepitaxia) [65, 66].

2.4.1.4.3. Modelo de stranski-krastanov

Este modelo es simplemente la fusión entre los dos modelos descritos anteriormente. En la Figura 2-21 se muestra que primero se forma una o varias monocapas y después se continúa en forma de islas sobre las primeras monocapas, las cuales formaran aglomerados como se describió en el modelo de Volmer-Weber [65, 66].

Figura 2-21: Modelo de Stranski – Krastanov [65].



2.5. Crecimiento de capas continuas: microestructura

En los recubrimientos de nitruros metálicos de transición (NMT) la microestructura se encuentra determinada por un gran número de parámetros de depósito como la temperatura del sustrato, presión de trabajo, la presión parcial del nitrógeno, la potencia de la descarga, la polarización negativa en el sustrato y la razón de flujos iones/átomos incidentes en el sustrato. Todos estos parámetros influyen en la movilidad de los átomos depositados y por lo tanto en la microestructura y composición química del recubrimiento [75].

Una vez que las islas de aglomerados se juntan, como se describió en la sección anterior y se forma una capa continua de material depositado sobre el sustrato, los átomos que van llegando sobre la nueva superficie se incorporan a la microestructura de la capa mediante procesos de difusión superficial y adsorción, igual que ocurre en las etapas iniciales. Pero también se pueden presentar nuevos procesos, como es la difusión de los adátomos a lo largo de las líneas de granos o bien hacia el interior de los mismos. En este último caso, con el objeto de llenar los poros y las vías que se han formado en la película. Estos dos últimos procesos generalmente aparecen a temperaturas más altas y son activos térmicamente [65, 66, 75].

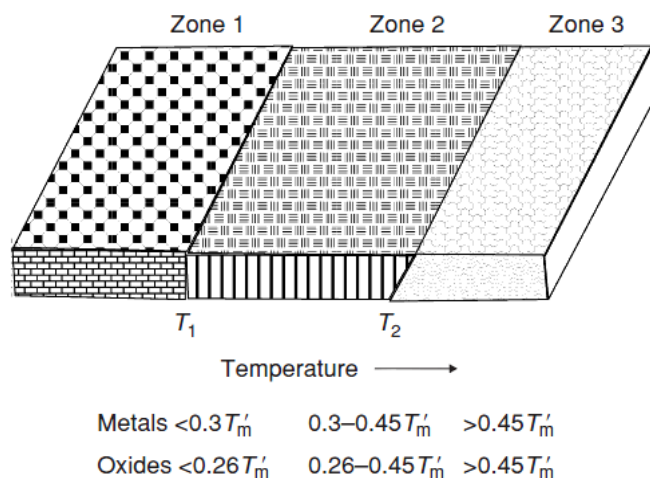
La temperatura juega un papel importante en el proceso porque es la que permite que predomine un mecanismo de nucleación y crecimiento. Por lo tanto, temperaturas bajas en el proceso, hacen que predomine la difusión superficial y temperaturas altas fomentan la desorción, y la difusión a lo largo de las fronteras de grano o hacia el interior [65, 66, 75].

Se estudia entonces la relación entre la temperatura de trabajo y la temperatura de fusión del material del sustrato.

La microestructura de un recubrimiento puede ser representada por el modelo de zonas (SZM), el cual prevé la morfología y la microestructura de la película en función de la movilidad de los átomos adsorbidos e independientemente del tipo de material. Diferentes estudios sobre la influencia de las variables del proceso (temperatura, presión, polarización, etc.) han dado un modelo de zonas general para describir la estructura del recubrimiento [65, 66, 75].

Basados en la temperatura homóloga o normalizada T_s/T_m (donde T_s es la temperatura de la película durante la deposición y T_m es su temperatura de fusión), se han encontrado tres zonas claramente definidas como se muestra en la Figura 2-22. En la zona 1 ($T_s/T_m < 0.3$, en películas metálicas) hay una limitada difusión de los átomos adsorbidos, que genera una estructura columna de granos pequeños y alargados, con un alto grado de imperfecciones en la red, porosa y con límites entre granos débilmente unidos. La estructura es producida por un proceso de nucleación continua de grano y un crecimiento de columnas que está combinada con efectos de sombra atómica en la dirección del flujo del recubrimiento [65, 66, 75].

Figura 2-22: Microestructura de un recubrimiento representada por el modelo de zonas (SZM) en función de la temperatura homogénea [65].

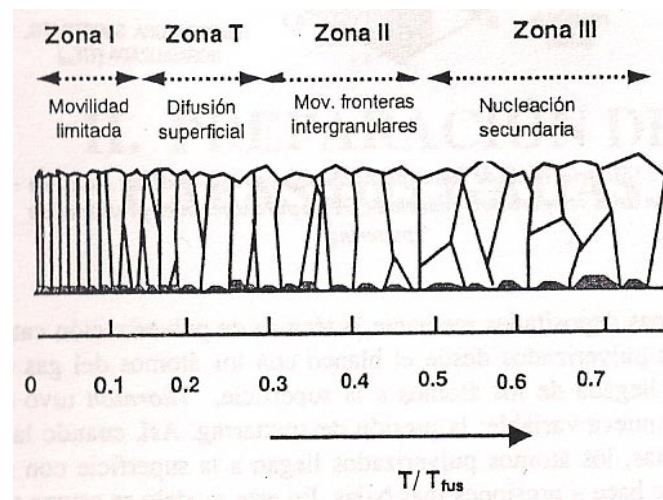


En la zona 2 ($0.3 \leq T_s/T_m \leq 0.45$, en películas metálicas) una temperatura homogénea mayor, favorece los efectos de difusión de los átomos absorbidos, de esta forma se produce una estructura densa con mayor grado de unión entre columnas y las fronteras entre columnas se vuelven límites de grano [65, 66, 75].

En la zona 3 ($T_s/T_m > 0.45$ en películas metálicas) la difusión volumétrica tiene una gran influencia en la morfología del recubrimiento. Al aumentarse la difusión dentro de los granos en forma de columnas se obtiene una estructura más perfecta que se caracteriza por la recrystalización, crecimiento de grano y la formación de granos equiaxiales [65, 66, 75].

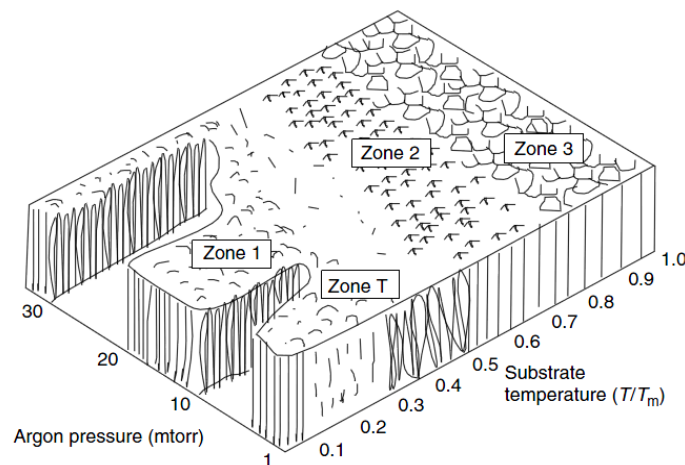
Posteriormente, como se muestra en la Figura 2-23, se adicionó la zona T como una zona de transición entre las zonas 1 y 2. Esta consiste en un arreglo de granos definidos por límites con baja porosidad. Las películas de la zona T son más densas y menos rugosas que la de las dos zonas que están a su alrededor [65, 66, 75].

Figura 2-23: Esquema de las diferentes zonas de crecimiento de capas delgadas en función de la temperatura homogénea [66].



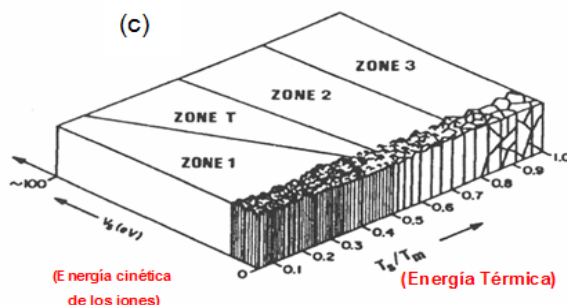
En la Figura 2-24 se muestra la influencia de la presión de trabajo la cual es un parámetro que aumenta el camino libre de las partículas, lo cual aumenta el bombardeo iónico de la superficie en crecimiento. De esta manera se incrementa la movilidad de los átomos adsorbidos y se mejora la densidad del recubrimiento [65, 75].

Figura 2-24: Microestructura de un recubrimiento en función de la temperatura homogénea y la presión de trabajo [65].



Posteriormente, se encontró un límite entre la zona 1 y la T, el cual no era lineal y que variaba con la polarización del sustrato. La polarización en el sustrato, como se muestra en la Figura 2-25, aumenta la energía de los iones y la movilidad de los átomos adsorbidos, de igual forma como sucede cuando se aumenta la temperatura homogénea. Con esto se observó que la amplitud de la zona T, aumenta a expensas de la zona 1. De esta forma, se concluyó que la estructura de la zona T es generalmente una estructura interna de la estructura de la Zona 1. Este conjunto de resultados dejan ver la importancia de la energía de los iones en la microestructura del recubrimiento.

Figura 2-25: Microestructura de un recubrimiento representada por el modelo de zonas (SZM). Influencia de la polarización y la temperatura homogénea [75].



2.6. Nitruros metálicos de transición

El Nitrógeno forma compuestos con muchos elementos, pero por convención el término nitruro es sólo aplicado a compuestos que el Nitrógeno forma con elementos de menor o igual electronegatividad. Los nitruros pueden ser clasificados en cinco grandes categorías, basadas en sus características de enlace como se muestra en la Figura 2-26. Estas categorías o grupos se clasifican en [76]:

- Nitruros intersticiales (tienen enlaces metálicos, covalentes y iónicos)
- Nitruros covalentes
- Nitruros intermedios
- Nitruros iónicos
- Nitruros volátiles

Figura 2-26: Clasificación en la formación de Nitruros [42].

D										B										E										
Li	Be																													
Na	Mg																													
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn																			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te				Ag	Cd																			
Ca	Ba	La	Hf	Ta	W	Re				Au	Hg																			
Fr	Ra	Ac																												
										D																				

Los NMT son nitruros que se caracterizan por tener la mayor diferencia de electronegatividad con el Nitrógeno (TiN : 1.5, ZrN :1.6, NbN :1.4, TaN :1.5 y CrN :1.38) y la mayor discrepancia entre el tamaño de sus radios atómicos. Tienen una combinación de enlaces metálicos, iónicos y covalentes, que permiten que tengan buena conductividad eléctrica y térmica. Los NMT se caracterizan porque cristalizan en estructuras intersticiales, es decir, redes densamente empaquetadas de átomos metálicos pesados

(metales de transición) con los átomos no-metálicos (Nitrógeno) situados en las posiciones intersticiales [45].

2.6.1. Nanocompuestos

Un compuesto es la combinación de dos o más materiales diferentes, que están mezclados para obtener las mejores propiedades de cada uno. Un nanocompuesto es un material compuesto, en el cual uno de los componentes tiene una dimensión nanoscópica en su tamaño [77].

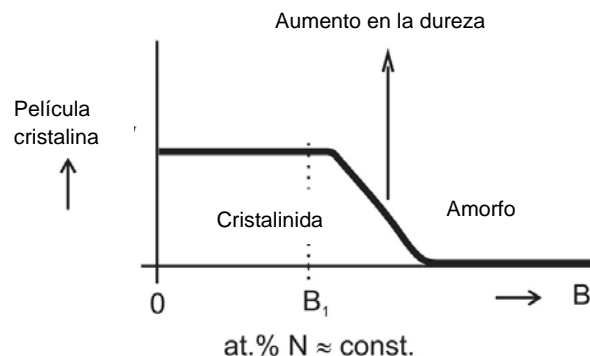
Se denominan nanocompuestos a materiales compuestos por dos o más componentes, en los cuales al que se encuentra en mayor porcentaje se le denomina matriz y al de menor porcentaje refuerzo, el cual debe estar en tamaño nanométrico. La matriz, así como el refuerzo, pueden ser de diversos materiales; es así como se pueden obtener nanocompuestos de matriz metálica, inorgánica (óxidos metálicos y no metálicos), orgánica (polímeros) entre otras, y refuerzos de estos mismos materiales. Esto permite obtener nanocompuestos de matriz-refuerzo, metal-metal, metal-inorgánico o inorgánico-metal, orgánico-metal, orgánico-inorgánico, entre otras [78].

2.6.1.1. Formación de películas de nanocompuestos

Las películas de nanocompuestos se caracterizan por tener una baja señal de intensidad de reflexión en los rayos X. Estas películas se forman en regiones de transición donde su estructura cristalina tiene cambios significativos. Existen tres tipos de cambios, el primero relaciona una transición de estructura cristalina a amorfa, el segundo presenta un cambio entre fases cristalinas del material, y el tercero simboliza cambios en la orientación preferencial de los granos en el mismo material. Siendo el primer caso el que ocurre en este trabajo por lo tanto se dará un mayor enfoque en este mecanismo [79].

La transición de una fase cristalina a una fase amorfa ocurre cuando el elemento B (para este estudio Si) se agrega al compuesto AN para formar una fase amorfa B_xN_y en la película $A_{1-x}B_xN$. En la Figura 2-27 se muestra que cuando $B \approx B_1$ el compuesto se encuentra en la región cristalina cercana a la zona de transformación amorfa [79].

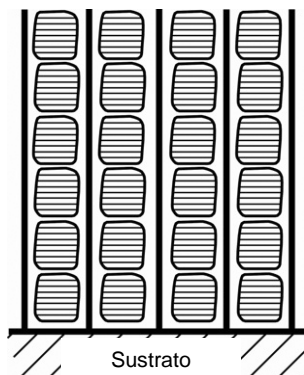
Figura 2-27: Transición de la fase cristalina a amorfa [79].



Estas películas tienen una estructura columnar preferencial perpendicular al sustrato y se componen de pequeños granos orientados en una dirección cristalográfica, así como se

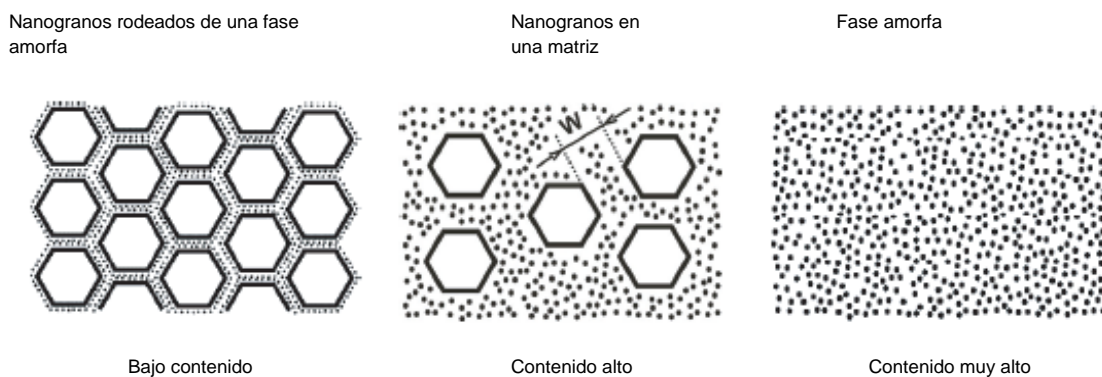
observa en la Figura 2-28. En este ejemplo se genera la estructura columnar cuando el tercer elemento agregado B en el compuesto $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{N}$ tiene una concentración relativa menor al 10% [79].

Figura 2-28: Representación columnar para una película $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{N}$ [79].



A medida que se incrementa el contenido de B en el compuesto la fase amorfa también aumenta, al principio cada nanograno de $\text{A}_{1-x}\text{N}_{1-y}$ está rodeado por una capa delgada del compuesto amorfo B_xN_y como es muestra en la Figura 2-29a, un incremento en la presencia de B genera un nuevo compuesto en el cual los nanocompositos de $\text{A}_{1-x}\text{N}_{1-y}$ se encuentran embebidos en una matriz amorfa de B_xN_y como se muestra en la Figura 2-29b y observamos que la distancia que separa los nanogranos w aumenta. Para una concentración mucho mayor de B la distancia w desaparece y los nanogranos también, así como se observa en la Figura 2-29c. Este es un comportamiento típico presentado en los nc-MeN/a- Si_3N_4 ya que el elemento B a superado en proporción a A aumentando la generación de BN y disminuyendo la posibilidad de la formación de AN [79].

Figura 2-29: Disminución de los nanogranos en función de B [79].

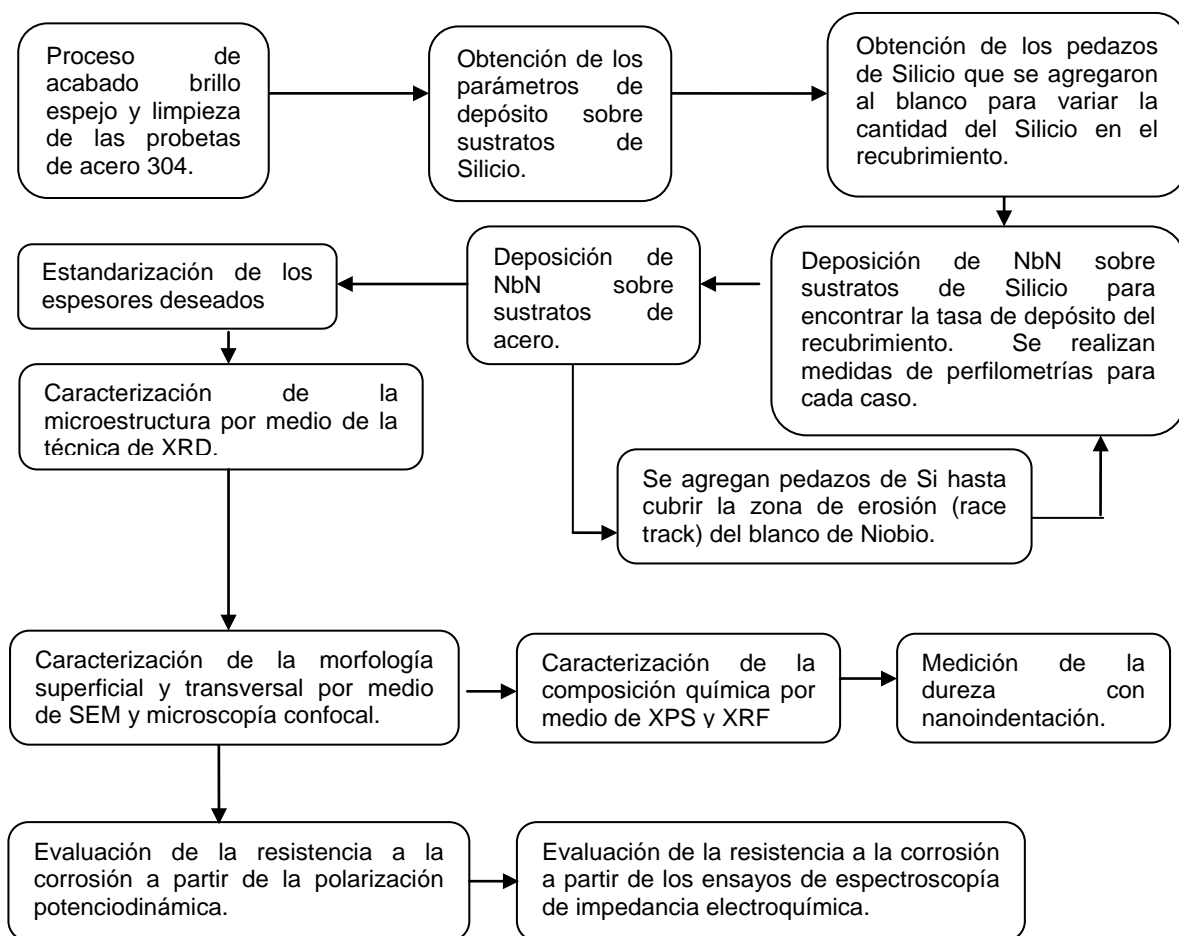


Capítulo 3

3. Desarrollo experimental

En este capítulo se describen los detalles del proceso experimental, la obtención de los recubrimientos, las pruebas de corrosión realizadas y las técnicas de caracterización que se usaron para entender el comportamiento presentado por las películas delgadas de $\text{Nb}_x\text{Si}_y\text{N}_z$. En la Figura 3-1 se muestra un diagrama de flujo el cual describe en general el proceso que se llevo a cabo.

Figura 3-1: Desarrollo Experimental.



3.1. Sistema de sputtering con magnetrón desbalanceado

Para depositar los recubrimientos se utilizó el equipo de sputtering con magnetrón desbalanceado con las siguientes características: una fuente de potencia D.C., cámara de vacío en acero inoxidable de 1m de diámetro y 80 cm de altura, el sistema que genera el vacío consta de una bomba mecánica de paletas rotativas y una bomba turbomolecular con velocidad de bombeo de 10 m³/h y 1800 m³/h, respectivamente. Se cuenta con un magnetrón desbalanceado y un sistema de refrigeración del mismo. Además se cuenta

con medidores de flujo para los gases que se usan en el proceso y un sistema para la medición de la presión interna en la cámara. Ver Figura 3-2 y Figura 3-3.

Figura 3-2: Sistema de sputtering con magnetrón desbalanceado, UBM.

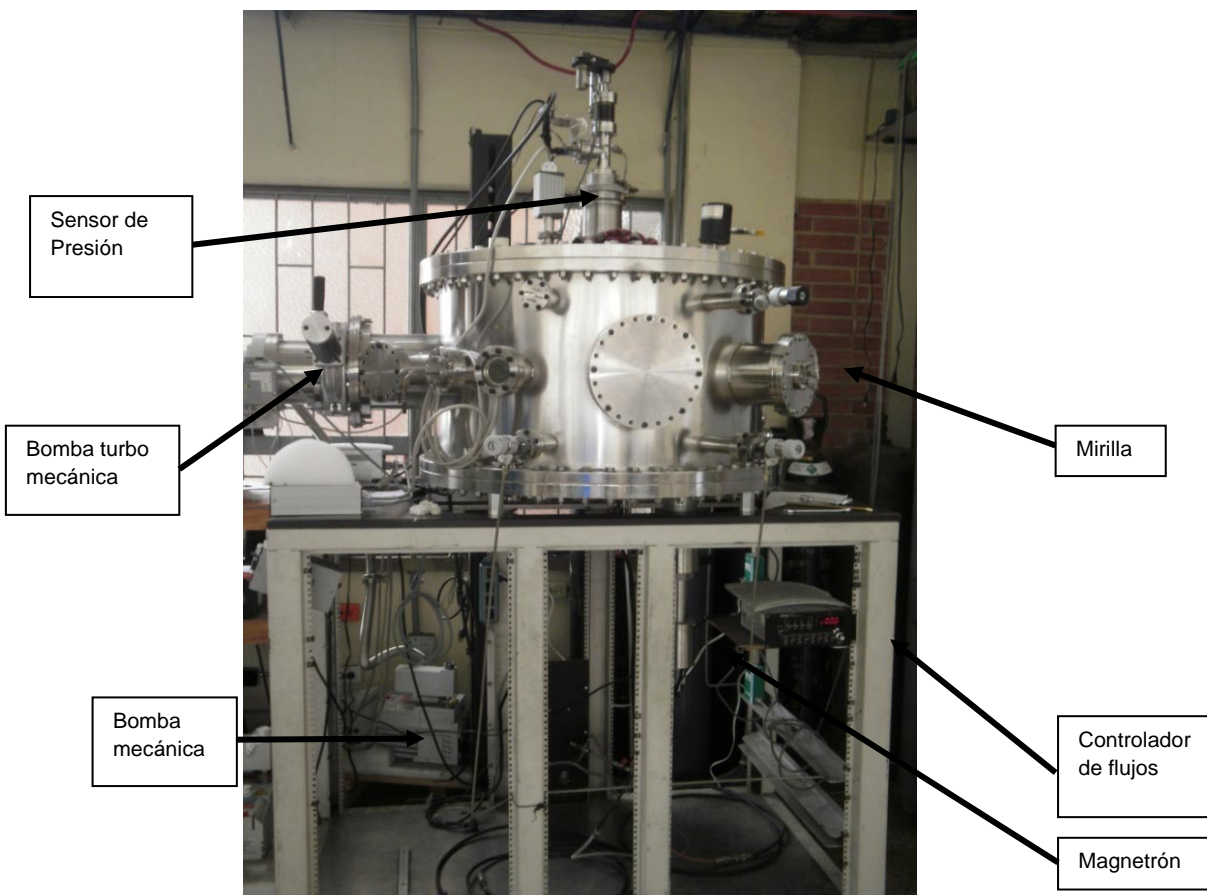
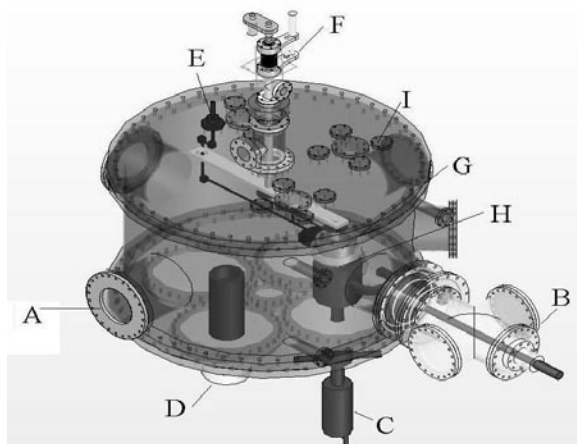


Figura 3-3: Esquema del sistema UBM: (A) Entrada sistema de vacío, (B) pre-cámara, (C y D) magnetrones desbalanceados, (E) shutter, (F) sistema de rotación y ajuste de distancia, (G) sistema de calentamiento, (H) porta-muestras, (I) entradas para sensores de vacío [63].



3.2. Sustratos empleados

3.2.1. Sustratos de silicio

Se usaron sustratos de Silicio con una pureza de 99.99% y orientación (100). Estos fueron limpiados y desengrasados con acetona e isopropanol en ultrasonido durante 5 minutos en cada solución y secados con aire. Los sustratos de silicio se emplearon para obtener los parámetros de depósito del equipo de sputtering, además se usaron para hallar las tasas de depósito de acuerdo a los porcentajes de silicio con los que se realizaban los depósitos y finalmente se usaron para realizar mediciones preliminares de la estructura por medio de XRD y sección transversal usando el SEM.

3.2.2. Sustratos de acero inoxidable 304

Se emplearon sustratos de acero inoxidable 304 para el depósito de los recubrimientos de $Nb_xSi_yN_z$. Las probetas fueron preparadas con dimensiones de 14 mm de diámetro y un espesor de 2 mm. Las muestras fueron pulidas con lijas de tamaño de grano 80, 320, 400, 600, 1200, 1500 y se llevaron a brillo espejo usando paño de billar y como abrasivo solución de alúmina.

Entre las características principales del acero 304 se resalta el poseer una microestructura austenítica, no se endurece por tratamiento térmico y tener propiedades diamagnéticas. Los aceros inoxidables son utilizados en medios altamente corrosivos, por lo cual su uso en este tipo de investigación es una gran alternativa para intentar incrementar su durabilidad frente al proceso de corrosión y desgaste al someterlos a tratamientos superficiales [80]. La composición nominal del acero 304 se presenta en la Tabla 3-1.

Tabla 3-1: Composición nominal del acero inoxidable AISI 304 [80].

	<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>
AISI 304	0.08	2.00	0.045	0.03	1.00	17.50- 20.00	8.00- 11.0	Bal.

Finalmente, y previo al depósito de los recubrimientos, las probetas fueron limpiadas y desengrasadas con acetona e isopropanol en ultrasonido durante 5 minutos en cada solución y secadas con aire.

Los recubrimientos depositados sobre acero 304 se usaron para la caracterización de composición química por medio de XPS y XRF, caracterización de la microestructura por medio de XRD, análisis de la superficie por medio de SEM y confocal, medición de la dureza por medio de nanoindentación y estudio del comportamiento de corrosión.

3.3. Depósito de los recubrimientos de $Nb_xSi_yN_z$

Se realizaron diferentes experimentos para producir las películas de NbN sobre sustratos de Si variando las condiciones de depósito como lo son: los flujos de argón y nitrógeno, corriente y distancia blanco – sustrato. Como resultado se seleccionaron las condiciones

en las cuales se presentó una fase cristalina del NbN y una buena adherencia verificando que no hubiese desprendimiento de la película con facilidad utilizando un método cualitativo. Finalmente, se adaptó con una velocidad de giro de 35 rpm para que la deposición del material (Niobio y láminas de Silicio) del blanco fuese homogénea en todos los sustratos, los parámetros de depósito se encuentran resumidos en la Tabla 3-2.

Tabla 3-2: Parámetros seleccionados para depositar los recubrimientos.

Parámetro	Valor
Corriente	350 mA
Distancia blanco – sustrato	5 cm
Flujo de Argón	9 sccm
Flujo de Nitrógeno	3 sccm
Presión de trabajo	6 E-1 Pa
Velocidad de giro	35 rpm

Después de la obtención de los parámetros de depósito se realizaron los recubrimientos ternarios introduciendo cuadrados de Si de alta pureza 99.999% con dimensiones de 7 x 7 mm y 3 mm de espesor hasta cubrir la zona de mayor erosión del blanco de Niobio. También conocida como “race track”. En la Figura 3-4 se muestra esta zona. Cabe anotar que después de agregar cierta cantidad de cuadrados se realizaban las respectivas deposiciones y se encontraba el tiempo adecuado de descarga para que siempre el espesor del recubrimiento fuera aproximadamente de 1 μ m. El procedimiento de adición de las láminas de Silicio sobre el blanco se muestra en la Tabla 3-3.

Figura 3-4: Zona de mayor erosión en el blanco de Niobio.

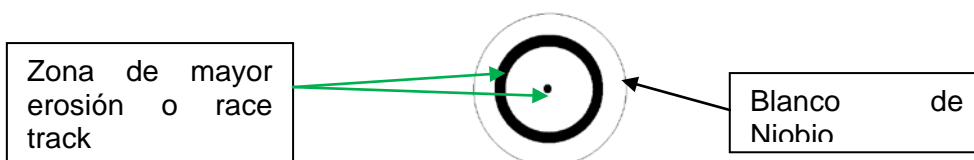
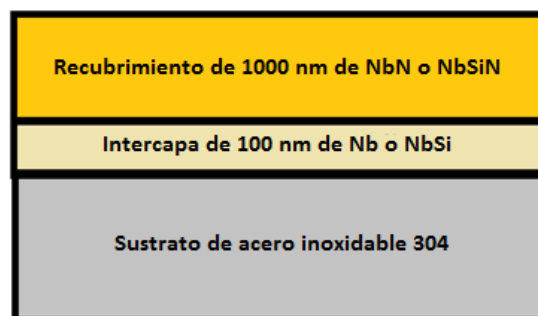


Tabla 3-3: Procedimiento para adicionar Silicio sobre el blanco de Niobio.

Blanco de Niobio + 0 cuadrados de silicio. Muestra NbN-0.	Blanco de Niobio + 1 cuadrado de silicio. Muestra NbSiN-1.	Blanco de Niobio + 2 cuadrados de silicio. Muestra NbSiN-2.	Blanco de Niobio + 3 cuadrados de silicio. Muestra NbSiN-3.	Blanco de Niobio + 5 cuadrados de silicio. Muestra NbSiN-5.
Blanco de Niobio + 7 cuadrados de silicio. Muestra NbSiN-7.	Blanco de Niobio + 9 cuadrados de silicio. Muestra NbSiN-9.	Blanco de Niobio + 12 cuadrados de silicio. Muestra NbSiN-12.	Blanco de Niobio + 15 cuadrados de silicio. Muestra NbSiN-15.	Blanco de Niobio + 17 cuadrados de silicio. Muestra NbSiN-17.

En resumen, los sustratos de acero inoxidable 304 se recubrieron con una capa de 1 μm de NbN o NbSiN y una intercapa de Nb o NbSi de 100nm entre el recubrimiento y el acero 304 para mejorar la adherencia del sistema como se muestra en la Figura 3-5.

Figura 3-5: Descripción de los recubrimientos depositados sobre acero inoxidable 304.



A continuación se presenta la Tabla 3-4 en la cual se relacionan los recubrimientos con las condiciones de depósito utilizadas:

Tabla 3-4: Resumen condiciones de depósito.

Muestra	# de laminas de Si	Corriente (mA)	Flujo Ar/N ₂ (sccm)	Velocidad de giro (rpm)
NbN-0	0	350	9/3	35
NbSiN-1	1	350	9/3	35
NbSiN-2	2	350	9/3	35
NbSiN-3	3	350	9/3	35
NbSiN-5	5	350	9/3	35
NbSiN-7	7	350	9/3	35
NbSiN-9	9	350	9/3	35
NbSiN-12	12	350	9/3	35
NbSiN-15	15	350	9/3	35
NbSiN-17	17	350	9/3	35

3.4. Caracterización de los Recubrimientos

3.4.1. Perfilometría

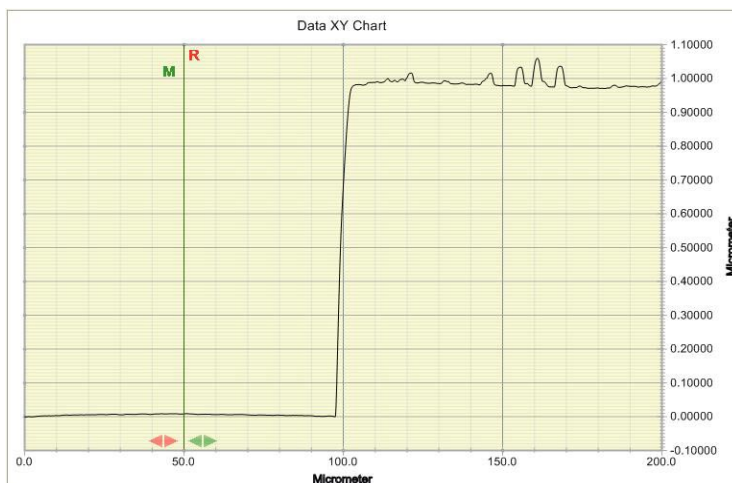
El funcionamiento de un perfilómetro es similar al del fonógrafo y consiste en censar electromagnéticamente el movimiento de una punta sobre una topografía. Existen diferentes puntas generalmente de Si o algún compuesto del mismo, con radios que oscilan entre 0.2 – 25 μm y se aplican fuerzas que pueden variar entre 0.1 – 50 mg, esta punta se desplaza sobre la superficie provocando movimientos verticales que son censados con una resolución vertical de hasta 10 nanómetros. Esta técnica tiene la ventaja de medir sobre grandes distancias (varios milímetros) y fácil operación. Sin embargo, tiene un problema relacionado con la resolución lateral, ya que la punta tiene

un radio muy grande en comparación con los defectos que se pueden encontrar en los recubrimientos [64, 66].

3.4.1.1. Espesor

Para encontrar el tiempo adecuado de deposición de 100nm y 1 μ m se utilizaron sustratos de Silicio. Inicialmente se utilizó un marcador tipo industrial marca sharpie con el cual se hizo una raya en el sustrato antes del depósito. Posteriormente se limpió la raya con acetona y se midió el espesor con un perfilómetro DEKTAK 150 con repetitividad de 10 nm. Las mediciones se realizaron con un desplazamiento de 200 μ m y 1mg de fuerza en el modo de crestas. Se tomaron 4 medidas en puntos al azar para encontrar el espesor del recubrimiento y de esta manera se hallaron las tasas de depósito para lograr 100nm y 1000 nm, además este procedimiento se realizó nuevamente cada vez que se incorporó Silicio como material de blanco. En la Figura 3-6 se muestra el escalón de un recubrimiento de 1000nm de espesor.

Figura 3-6: Escalón de 1000 nm en recubrimiento de NbSiN.



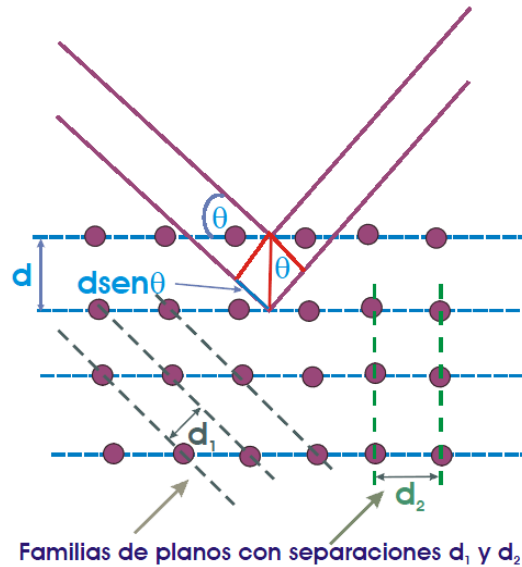
3.4.2. Difracción de rayos x

La difracción de rayos X (XRD X-Ray Diffraction por sus siglas en ingles) es una técnica muy versátil ya que es un ensayo no destructivo y en muchos casos no requiere de preparación en la muestra. Esta técnica se encuentra regida por la ley de Bragg quien observó que las sustancias cristalinas dan lugar a patrones de rayos X reflejados muy característicos y con picos intensos. Bragg considero que los rayos X deben reflejarse especularmente en cada plano y que los rayos reflejados por cada plano deben interferir constructivamente [64, 66].

Los rayos reflejados en dos planos se encuentran separados por una distancia d , la cual determina la diferencia de fase de los campos eléctricos y por lo tanto la posibilidad de obtener interferencia constructiva. En la Figura 3-7 se observa la incidencia de los rayos X, si θ es el ángulo de incidencia la diferencia de camino óptico es $2d\sin\theta$, para que la interferencia provocada por los rayos sea constructiva la diferencia entre los planos debe

ser un número entero de veces la longitud de onda incidente. Por lo tanto $n\lambda = 2d\sin\theta$ [66].

Figura 3-7: Reflexión de Bragg [81].



3.4.2.1. Análisis microestructural con XRD

Se analizó la microestructura de los recubrimientos obtenidos usando un equipo de difracción de rayos X (XRD) X-pertPro Panalytical en el modo Bragg-Brentano con el fin de establecer las fases presentes. De igual modo, se encontró el tamaño de grano utilizando la fórmula de Scherrer y el software Origin para ajustar los picos y hallar el ancho medio de cada pico. Las mediciones de XRD se realizaron con línea monocromática $K\alpha$ del cobre, longitud de onda de 1.540998 Å, intensidad de corriente de 40 mA y una diferencia de potencial de 45 kV. El rango de barrido fue de 20° a 90°, con tamaño de paso de 0.02° en modo continuo.

Se calculó el tamaño de grano usando la fórmula de Scherr que se muestra en la ecuación 3-1, Esta fórmula se utiliza cuando el tamaño de grano es menor a 1000 Å [82, 83].

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{Ecuación 3-1}$$

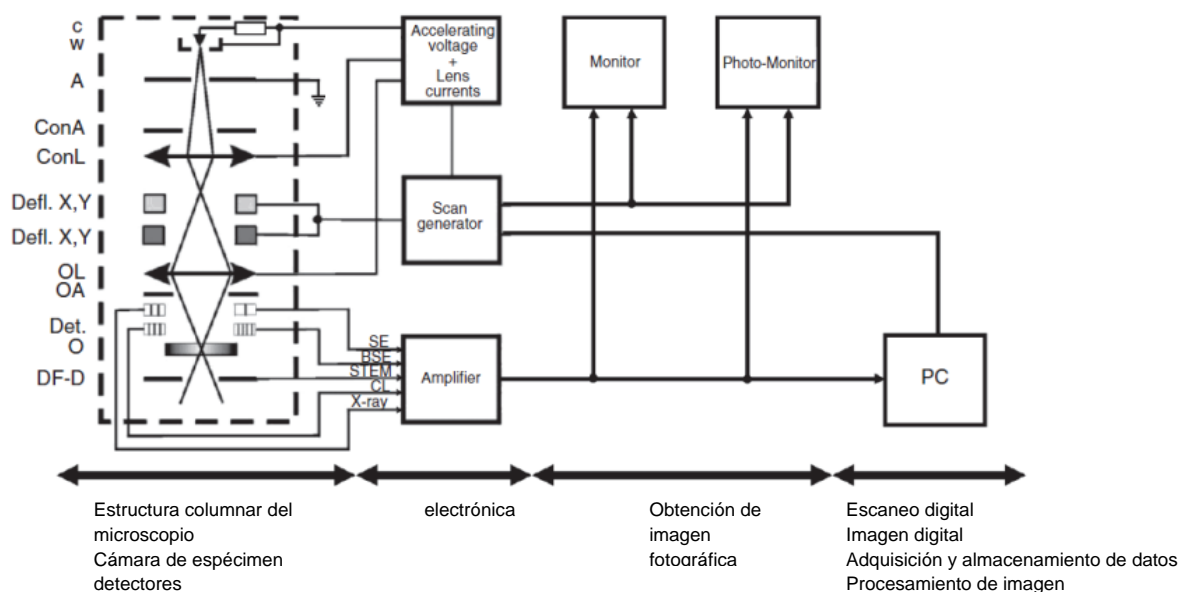
donde λ es la línea monocromática $K\alpha$ del cobre, longitud de onda de 1.540998 Å, utilizado durante los ensayos de XRD, θ es el valor del ángulo al cual se observa el pico de interés. Hay que tener en cuenta que generalmente en el eje x de los difractogramas lo que aparece es 2θ , por lo tanto se debe tener cuidado al introducir este valor en la ecuación. Por ejemplo, si el pico de interés se encuentra en 40.2 entonces el valor de θ es 20.1. Continuando, β es el valor del ancho del pico a la altura media. También debemos tener cuidado a la hora de ingresar este valor en la ecuación ya que β debe estar en radianes. Como una última precaución, si el valor de β lo obtenemos de un difractograma en el cual nuevamente el eje x está en función de 2θ tendremos que dividir el resultado de β entre 2. El tamaño de grano es t y en este caso se obtendría en

angstroms dependiendo de las unidades en las que introduzcamos la longitud de onda del material usado.

3.4.3. Microscopía electrónica de barrido

Como, ver es creer y entender [64], una técnica muy utilizada hoy en día es la microscopía electrónica de barrido SEM (por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy). El funcionamiento de este microscopio se muestra en la Figura 3-8, en la cual las partes más importantes son la columna del microscopio y la sección de control electrónica. En la columna del microscopio se encuentra el cañón de electrones, las lentes condensadoras, las bobinas de deflexión (eje X y Y), los lentes objetivos y las aperturas. En la cámara (donde se coloca la muestra) se encuentran ubicados los detectores para las diferentes señales generadas por la interacción entre los electrones y la muestra. El microscopio utiliza un sistema de vacío y la presión en la cámara se encuentra alrededor de $10\text{E-}4$ Pa, lo cual permite que los electrones viajen con pocas interrupciones provocadas por las moléculas de gases. En la consola de control eléctrica se controlan las lentes condensadoras y objetivas, además se controla el rango de voltaje con el que son acelerados los electrones. También se encarga de interpretar la señal de los sensores almacenarla y posteriormente mostrarla en una imagen.

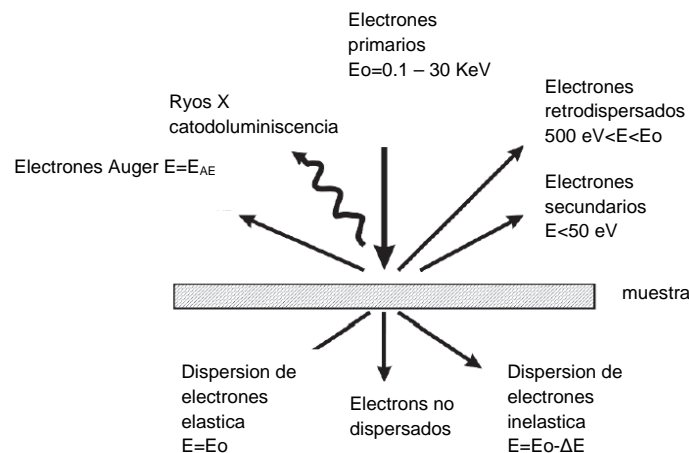
Figura 3-8: Descripción del funcionamiento del SEM [84].



En el microscopio SEM se emiten electrones desde el cátodo y se aceleran con un voltaje que puede variar entre 0.5 – 30 KV formando un rayo pequeño en la sección entre el cátodo y el ánodo. Este rayo es tratado por las lentes y se obtiene un tamaño entre 5-10nm y una corriente de la sonda electrónica entre $10\text{E-}12$ A. Posteriormente las lentes objetivas se encargan de controlar la distancia focal en un rango entre 5-30 nm, garantizando que las diferentes señales generadas por la interacción con la muestra puedan ser detectadas como se muestra en la Figura 3-9. Seguidamente se mueve el haz en los ejes X y Y y se obtiene la información para cada punto logrando de esta manera generar la imagen. La señal que se detecta puede variar debido a la topografía y

la composición de las muestras. Normalmente en el SEM se estudia la señal producida por los electrones secundarios (baja energía) y los electrones retrodispersados (alta energía) [84].

Figura 3-9: Señales emitidas por la interacción del haz de electrones con la muestra [84].



Desafortunadamente debido a problemas del equipo no se pudieron obtener micrografías con un alto número de aumentos.

3.4.3.1. Análisis de morfología y sección transversal de los recubrimientos

Se realizó el análisis de morfología de los recubrimientos con un microscopio electrónico de barrido SEM FEI QUANTA 200 de la Universidad Nacional de Colombia y se obtuvieron imágenes a 500x y 16000x en los casos en los que las condiciones del equipo y la muestra lo permitían. Se realizaron micrografías en el modo de electrones secundarios y retro-dispersados, en alto vacío y con voltaje de 30KV. Para la sección transversal se utilizó el microscopio electrónico mencionado anteriormente. Cabe anotar que para este análisis se depositaron los recubrimientos sobre obleas de Silicio (100) y posteriormente estas fueron fracturadas para observar la sección transversal.

3.4.4. Microscopía láser confocal

La microscopía láser confocal es una técnica muy usada actualmente en el campo de los materiales. La manera en la que se genera una imagen confocal consiste de tres pasos:

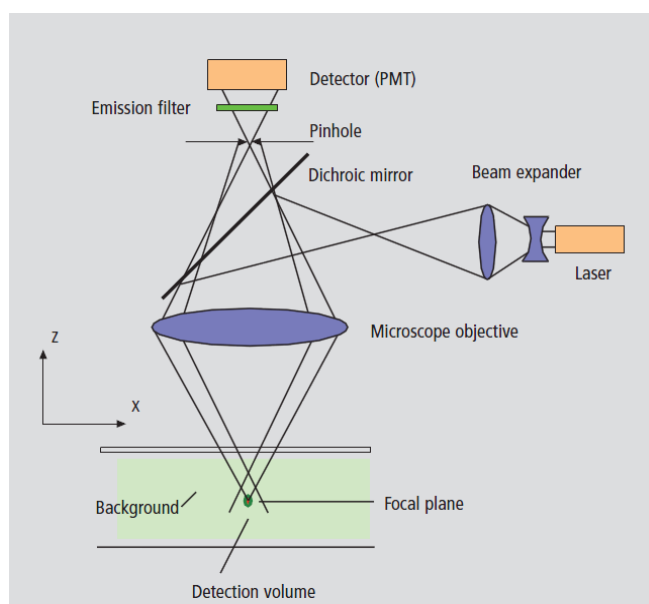
1. Un barrido línea a línea de la muestra con un rayo láser enfocado en el eje X y Y.
2. Detección de la señal emitida pixel a pixel al medir la fotoluminiscencia.
3. Digitalización de la información emitida por el objeto.

El proceso de barrido para un microscopio confocal láser LSM (laser scanning microscope por sus siglas en ingles) consiste en irradiar la muestra y medir la interacción física (fluorescencia) entre la luz del láser y el objeto punto a punto. Para obtener la información de todo el objeto es necesario mover el láser a través de toda el área que se desea observar lo que se conoce como barrido [85].

En la Figura 3-10 se muestra el recorrido que realiza el rayo láser y la importancia del “pinhole” el cual se encarga de permitir el paso de la luz reflejada en un solo plano. Como resultado solo se detecta la luz que pasa a través del pinhole y se puede hacer un análisis punto a punto, ya que el punto iluminado y el punto observado se encuentran en un plano conjugado, es decir se encuentran enfocados entre sí [85].

Además de la posibilidad de observar un solo plano, se puede realizar un seccionamiento óptico y generar de esta manera diferentes planos al mover la muestra en el plano Z. El resultado es una cantidad de datos en 3D el cual puede presentar información de la estructura del objeto, y a través de un software se correlacionan los planos generados logrando la obtención de una imagen en 3D. El espaciamiento entre planos indica la calidad y exactitud de la figura obtenida [85].

Figura 3-10: Recorrido del láser en un sistema LSM [85].



Se realizaron análisis de la superficie de los recubrimientos en busca de defectos con un microscopio láser confocal marca Zeiss referencia LSM 700 con un poder de resolución máximo de 250 nm y longitud de onda de 405nm, proporcionando imágenes con un aumento máximo de 1000X.

3.4.5. Composición química

Con el objetivo de estudiar la composición química de los recubrimientos y determinar la cantidad de Silicio agregada se hizo la caracterización de los recubrimientos de $\text{Nb}_x\text{Si}_y\text{N}_z$ mediante la técnica de fluorescencia de rayos X (XRF) y espectroscopía de fotones generados por rayos X (XPS).

3.4.5.1. Espectroscopía de fluorescencia de rayos x

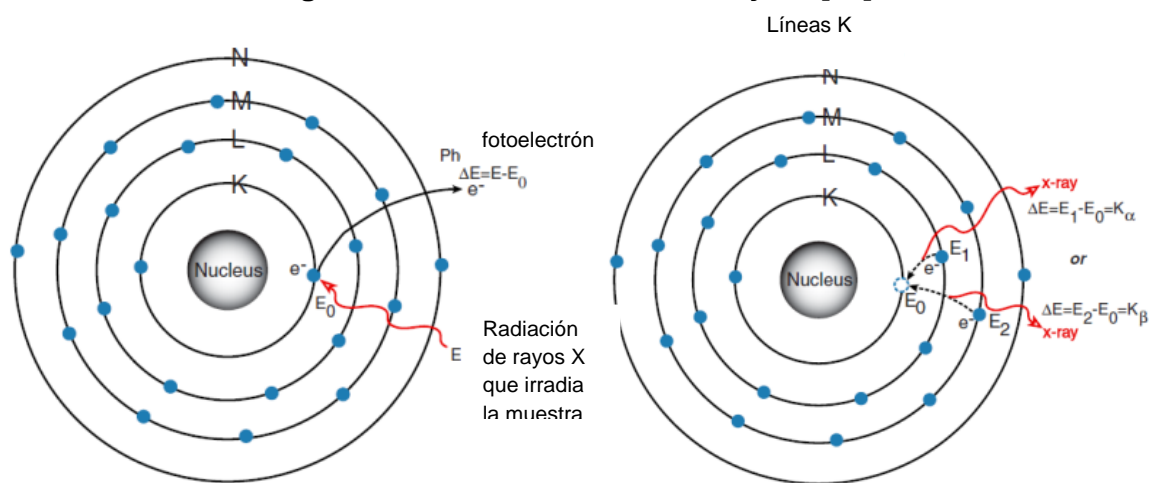
Esta técnica también conocida como XRF (X-Ray Fluorescence por sus siglas en inglés) consiste en la incidencia de un rayo X de alta energía que interactúa con un material,

este rayo puede ser absorbido por el átomo o dispersado. XRF utiliza el efecto fotoeléctrico en el cual el rayo X es absorbido por el átomo transfiriendo toda su energía a un electrón de una capa interna, si el rayo X tenía una energía suficiente alta entonces el electrón será eyectado del átomo creando vacancias, las cuales desestabilizaran el átomo. Para que el átomo retorne a su estado estable los electrones de las capas superiores saltaran al lugar del electrón eyectado generando un rayo X característico cuya energía es diferente para cada nivel de energía en el átomo. Como cada elemento tiene niveles de energía únicos, entonces se producen rayos X con energías únicas, lo cual permite detectar el tipo de elemento. Para el caso de XRF las energías de las capas K y L son estudiadas [86].

En la Figura 3-11 se observa el proceso en el cual llega un rayo X, el cual interactúa con los electrones del átomo, para este caso es un átomo de Titanio, se produce entonces el desprendimiento de un electrón de la capa K del átomo de Ti creando una vacancia. Luego se observa como uno de los electrones de las capas M o L puede saltar a la capa K para llenar la vacancia generada por el electrón que fue eyectado de la capa K. Este proceso genera la producción de un rayo X, el cual es característico del átomo y tiene una energía que se encuentra cuantificada [86].

El método de XRF es ampliamente usado para medir la composición elemental de los materiales ya que es rápido y no destructivo. Es ampliamente usado en trabajos de campo y en la industria para el control de materiales. Finalmente, la Fluorescencia de Rayos X es una técnica espectrométrica que permite determinar la composición química elemental de una muestra, con excepción de los elementos livianos H, C, Li, Be, B, N, O y de los elementos transuránicos [86, 87].

Figura 3-11: Generación de un rayo X [86].



3.4.5.1.1. Caracterización por medio de XRF

La composición química se evaluó con un espectrómetro de fluorescencia de rayos X, marca MagixPro PW – 2440 Philips equipado con un tubo de Rodio, potencia máxima de 4KW. Se debe tener en cuenta que esta técnica no cuantifica elementos con un número atómico inferior al Flúor (9), sin embargo el software del equipo utilizado tiene la capacidad de incorporar el nitrógeno.

3.4.5.2. Espectroscopía de fotoelectrones generados por rayos x

Esta técnica, también conocida como XPS (X-ray photoelectron spectroscopy por sus siglas en inglés) es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado actualmente, ya que esta técnica deriva del alto contenido de información que suministra, la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras, ya que no altera las condiciones de la muestra [88-90].

En la Figura 3-12 se observa el experimento más sencillo para explicar el fenómeno de XPS. La muestra se coloca en un ambiente de vacío y es irradiada con fotones. La fuente de fotones se encuentra en el rango de energía de los rayos X. Los átomos irradiados emiten fotoelectrones después de una transferencia directa de energía. Los fotoelectrones que son emitidos cerca de la superficie escapan al vacío y son separados de acuerdo a su energía y conteo de la misma [89].

Como ya se ha dicho, el principio del XPS recae sobre el efecto fotoeléctrico, en el cual un fotón interactúa con un electrón y ocurre una transferencia total de energía hacia el electrón, el cual es eyectado del átomo. La física básica de este proceso se describe por la ecuación de Einstein:

$$E_B = h\nu - KE \quad \text{Ecuación 3-2}$$

donde E_B es la energía de enlace del electrón en el átomo, $h\nu$ es la energía del fotón de la fuente de rayos X y KE es la energía cinética del electrón emitido. Así entonces conocemos la energía de enlace ya que $h\nu$ se conoce y KE se mide en la cámara de vacío y se expresa en eV. La energía de enlace varía con respecto al tipo de átomo y también varía si el átomo se encuentra unido a otro átomo igual o diferente. Las variaciones observadas en la energía de enlace proveen información asociada a enlaces iónicos y covalentes [89].

Figura 3-12: Explicación fenómeno XPS [89].

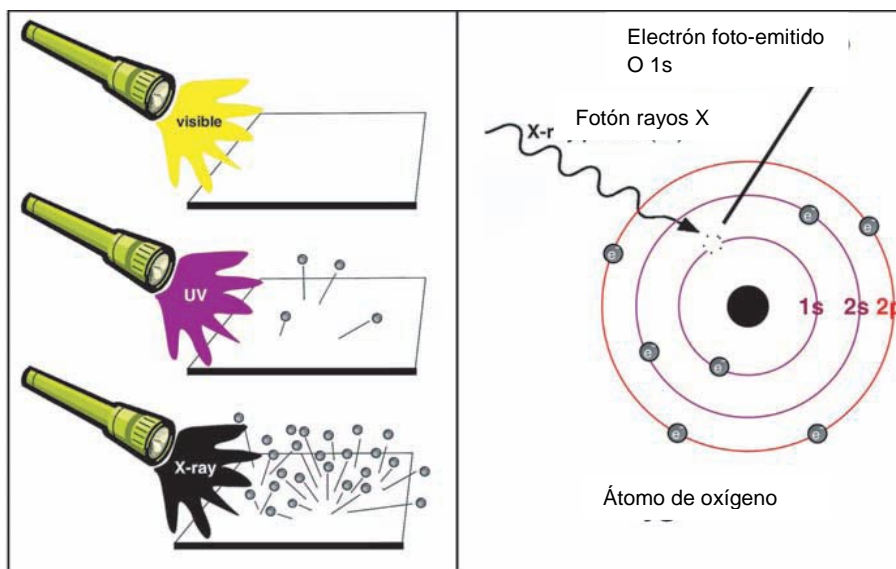
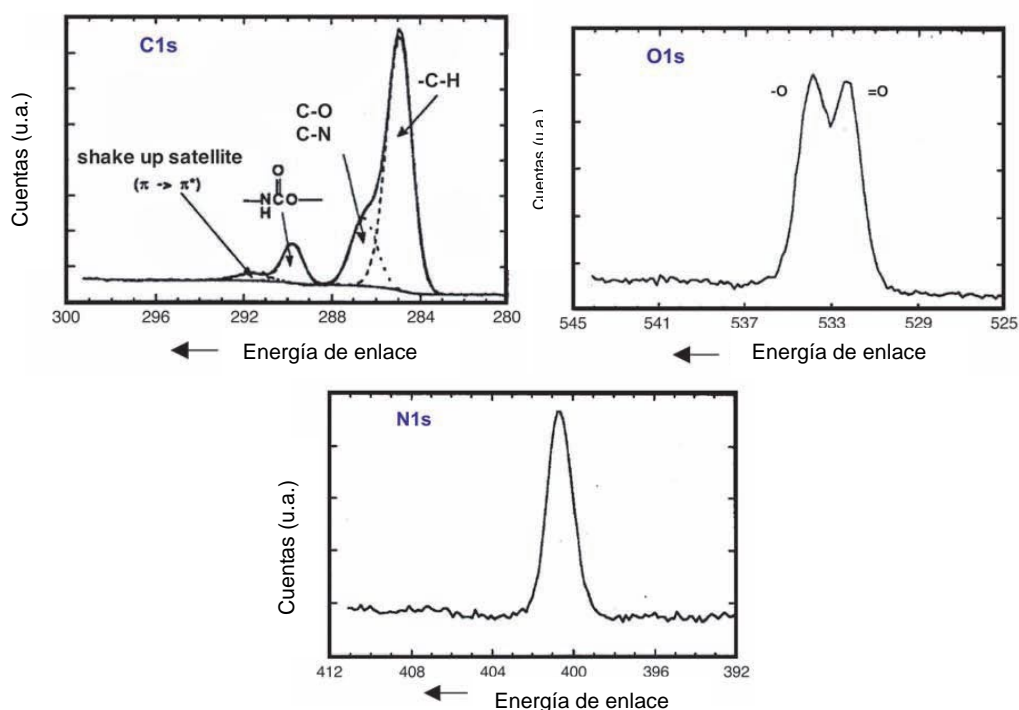


Figura 3-13: Espectro de XPS para un poliuretano [89].



A partir de los espectros de alta resolución podemos apreciar cómo están compuestos los picos. Por ejemplo, en el caso del C 1s se aprecia que existen 3 subpicos que lo constituyen. Estos subpicos representan los posibles enlaces con los cuales el carbono se encuentra unido, en este caso con el N, y el oxígeno. Los otros dos espectros de alta resolución muestran un doblete en el O 1s, el cual puede simbolizar la presencia de 2 subpicos o más dependiendo del análisis que se realice. En el caso del N 1s no se observa la posible presencia de subpicos este resultado se puede atribuir a que muy posiblemente las energías de enlace para las cuales el N 1s se encuentra unido con otro material están traslapadas en el mismo valor de energía. Existen tablas en las cuales se encuentra la energía de enlace para la mayoría de los elementos y compuestos conocidos [89].

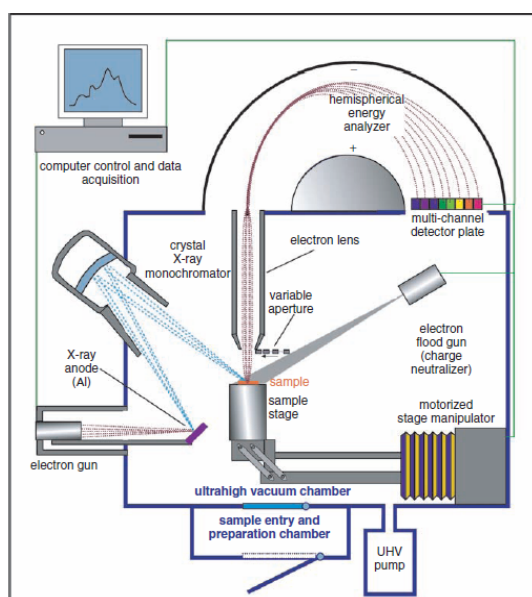
Los elementos principales de un equipo para XPS se muestran en la Figura 3-15:

Fuente de rayos X: los rayos X son producidos con una energía alrededor de los 10 KeV y se hacen incidir sobre un blanco también llamado ánodo, el cual emite rayos X de fluorescencia los cuales son los que se usan para bombardear la muestra que se desea analizar. Una lista de los blancos o ánodos comúnmente usados se encuentra en la Tabla 3-5 [89].

Tabla 3-5: Ánodos normalmente usados en XPS [89].

material del ánodo	línea de emisión	Energía (eV)	ancho (eV)
Mg	K α	1253.6	0.7
Al	K α	1486.6	0.85
Si	K α	1739.5	1
Zr	L α	2042.4	1.7
Ag	L α	2984	2.6
Ti	K α	4510	2
Cr	K α	5415	2.1

Figura 3-15: Elementos que conforman un equipo de XPS [89].



- Bomba de vacío: este elemento es el corazón del equipo ya que los fotoelectrones emitidos deben viajar desde la muestra hacia el analizador sin la posibilidad de colisionar con átomos o moléculas de gases, además algunos componentes como la fuente de rayos X necesita condiciones de vacío para su operación y finalmente la composición de la superficie no debe ser cambiada durante el uso de la técnica. El vacío debe encontrarse en el orden de 10^{-9} Torr [89].
- Analizador de energía de los electrones: los analizadores se componen de lentes recolectores, el analizador de energía y el detector. El sistema de lentes es el que recolecta los fotoelectrones y entre mayor sea su ángulo más fotoelectrones son recolectados, lo cual es ventajoso. El analizador hemisférico electrostático es el más usado en la técnica de XPS. Un arreglo multicanal permite la detección de los electrones que salen del analizador[89].
- Recolección de datos: sistemas computarizados son usados para la interpretación de los datos y a través de un software se pueden manipular los espectros obtenidos [89].

3.4.5.2.1. Caracterización por medio de XPS

Para el análisis de espectroscopía de fotoelectrones por rayos X, XPS (por sus siglas en inglés, X-Ray Photoelectron Spectroscopy), se utilizó un sistema de ultra alto vacío (UHV) de VG-Scientific Microtech Multilab ESCA2000, con un detector analizador CLAM4 MCD. Se utilizó una fuente de rayos X de Al K_{α} ($h\nu = 1486.6\text{eV}$) a 18 mA de intensidad de haz, con ánodo polarizado a 11.8 kV. El espectro XPS se obtuvo a 55° respecto de la normal a la superficie con un paso de energía constante (CAE) $E_0 = 50\text{ eV}$ para obtener la composición elemental y $E_0 = 20\text{ eV}$ para espectros de alta resolución.

Se eliminó la superficie pasiva de las muestras con iones de Ar con 3 kV de energía durante 8 min, con corriente de haz $3.0\text{ }\mu\text{A}$ en 25 mm^2 . La presión se mantuvo, durante la medición, en 2×10^{-9} mbar. La posición en energía se calibró con el orbital de Ag $3d^{5/2}$ en la posición de 367.3 eV, con una resolución (FWHM) de 1.00 eV y C 1s en 285.00 eV. Estas mediciones se realizaron en el Instituto de Investigación de Materiales IIM de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Los rangos de energía se seleccionaron de acuerdo al pico de interés, como se relaciona en la Tabla 3-6, en la cual se muestran los rangos de energía para el O 1s, N 1s, Nb 3d y Si 2p.

Tabla 3-6: Rangos de energía para los espectros de XPS en alta resolución.

Elemento	Energía Inicial (eV)	Energía Final (eV)
O 1s	521	539
N 1s	390	406
Si	190	240
Nb	95	107

Por último, se realizó el análisis de los espectros con el software Spectral Data Processor V4.1 perteneciente a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) en donde también se realizaron las mediciones de XPS.

3.4.6. Caracterización de la dureza por nanoindentación

La dureza de un material se define como la capacidad de no dejarse deformar plásticamente por un indentador bajo una carga aplicada. En los recubrimientos de capas delgadas se observa la deformación plástica producida en la superficie del recubrimiento después de la aplicación de una carga con un indentador. La dureza es el cociente entre la fuerza aplicada y la geometría de la huella dejada por el indentador. Existen diferentes tipos de indentadores y los más conocidos son el Vickers, Knoop, y Berkovich [66, 91].

En las películas delgadas se desea separar la influencia del sustrato al realizar el ensayo de dureza, por lo tanto normalmente se admite que la penetración del indentador no sea mayor al 15% del espesor de la película. Para películas muy delgadas (100 nm) existe un problema debido a que la penetración solo podría ser de alrededor 15 nm. Para realizar este ensayo se utilizan cargas pequeñas en el orden de los mN y el equipo se denomina como nanoindentador. La dureza se obtiene mediante un análisis de los datos obtenidos por la profundidad de la huella y las curvas para fuerzas de carga y descarga aplicadas [66].

El indentador Berkovich es el más usado para realizar indentaciones a escalas nanométricas y tiene la ventaja de que sus caras están construidas para encontrarse en un solo punto (su punta es más definida y fina). El ángulo de la cara usada normalmente para la nanoindentación es de 65.3° y el radio de la punta se encuentra en el orden de 50 – 100 nm. Una representación de este indentador se muestra en la Figura 3-16. En la Figura 3-17 se muestra la forma y los ángulos del indentador. La huella dejada por el área de contacto depende de la profundidad y en el indentador Berkovich está dada por la siguiente relación [91]:

$$A = 3\sqrt{3}h_p^2 \tan^2 65.3 \quad \text{Ecuación 3-3}$$

$$A = 24.5h^2 \quad \text{Ecuación 3-4}$$

Figura 3-16: Representación de un indentador Berkovich [91].

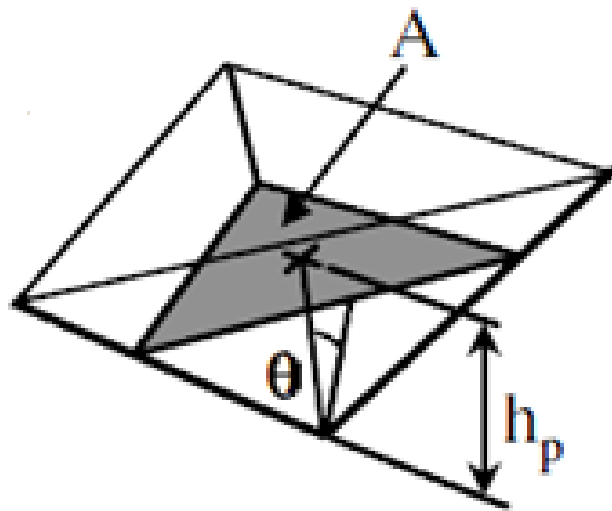
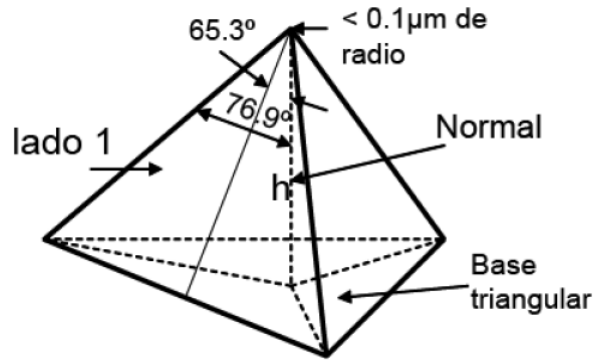


Figura 3-17: Forma y ángulos para el indentador Berkovich [92].

El cálculo de la dureza usando un indentador Berkovich está dado por la relación entre el área de contacto, la penetración y la carga aplicada:

$$H = \frac{P}{24.65h_p^2} \quad \text{Ecuación 3-5}$$

en donde P es la carga aplicada, y h_p representa la penetración del indentador.

La meta principal de la nanoindentación es la obtención del módulo elástico y la dureza. En un experimento típico se aplica una carga y se mide la penetración hasta llegar al valor de carga deseado, luego se reduce la carga y se mide la penetración, si existe deformación plástica se producirá un desfase en la curva que se realiza al disminuir la carga [91].

En la Figura 3-18 se muestra la curva típica de un ensayo de nanoindentación, en la cual se mide la profundidad de penetración del indentador (h) en función de la carga aplicada (P), luego se mide el proceso de descarga. h_r es la profundidad de penetración de la impresión residual provocada por el indentador, h_t es la profundidad total alcanzada a la carga deseada P_t , h_e es el desplazamiento elástico durante el proceso de descarga, h_a es la distancia entre la punta del indentador a la superficie de contacto con carga total. h_p y h_a para un indentador Berkovich están dados por las siguientes ecuaciones:

$$h_p = \left(\frac{P}{3\sqrt{3}H \tan^2 \theta} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación 3-6}$$

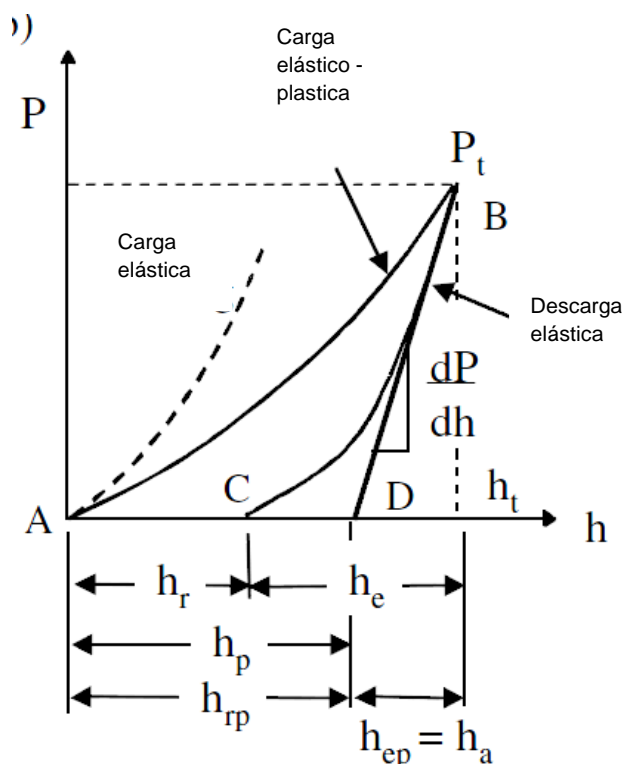
$$h_a = \left(\frac{2(\pi-2)}{\pi} \right) \frac{1}{2E^*} (p_t H \pi)^{1/2} \quad \text{Ecuación 3-7}$$

Finalmente, para calcular el módulo de elasticidad se utiliza una aproximación por el método de mínimos cuadrados en la primera parte de la zona de descarga $\frac{dP}{dh}$, la cual se asume es elástica [91], y se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$E^* = \frac{dP}{dh} \frac{1}{2h_p} \frac{1}{B} \sqrt{\frac{\pi}{24.5}} \quad \text{Ecuación 3-8}$$

donde B es un factor de corrección que se usa para el nanoindentador Berkovich y equivale a 1.034.

Figura 3-18: Curva típica ensayo de nanoindentación [91].



3.4.6.1. Ensayo de dureza

Se realizaron ensayos de dureza con un sistema de nanoindentación Nano-Hardness Tester CSM, el cual utiliza un indentador de diamante tipo Berkovich de forma piramidal en la punta y base triangular. En todas las mediciones se aplicó una carga de 5mN y la profundidad de penetración del indentador no excedió el 15% del espesor total del recubrimiento, lo cual garantiza que la propiedad de dureza evaluada no tiene efectos del sustrato. Por otro lado a partir del ensayo de dureza también se puede obtener el módulo de elasticidad del material [19, 57]. Se realizaron más de 5 mediciones por recubrimiento y se hizo un análisis de varianza para encontrar la influencia del Silicio co-depositado sobre las respuestas de dureza en los recubrimientos. Estos ensayos se llevaron a cabo en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) ubicado en la ciudad de México.

3.4.7. Técnicas de corrosión

Para la valoración de los procesos de corrosión electroquímica, se han aplicado diferentes técnicas de medición con el objeto de determinar la velocidad de corrosión. Todos los métodos electroquímicos están basados en las leyes de Faraday, que relacionan el flujo de masa por unidad de área y el tiempo, con el flujo de corriente. La velocidad de cualquier proceso de corrosión es el resultado de un mecanismo

electroquímico que depende de la velocidad de dos reacciones: la anódica (de oxidación) y la catódica (de reducción). Para cuantificar este proceso se involucra la medición de cargas eléctricas, donde los métodos electroquímicos empleados se basan en la excitación eléctrica exterior del sistema para analizar su respuesta [41, 93].

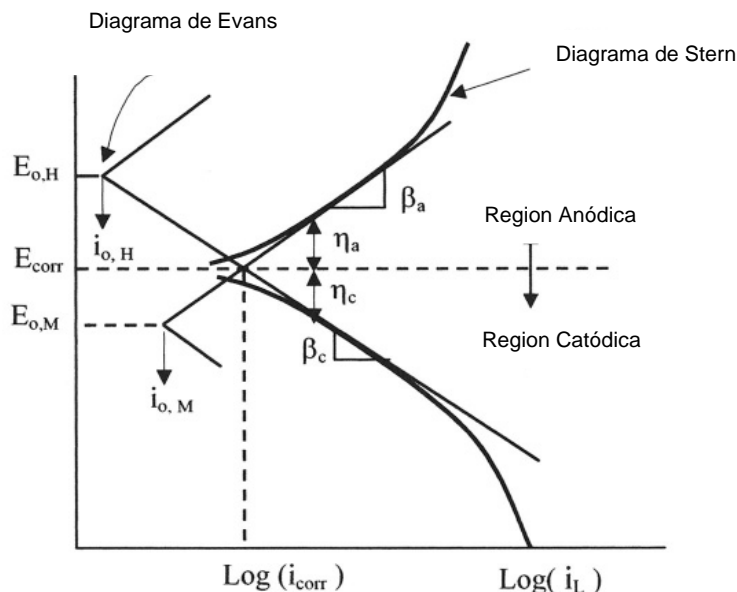
Las pruebas de polarización potenciodinámica y de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se aplicaron al sustrato de acero AISI 304 pulido sin recubrimiento y sobre los recubrimientos depositados por UBM.

3.4.7.1. Extrapolación Tafel

Este método implica la determinación de las pendientes de Tafel β_a y β_c , ya que estas ayudan a determinar las características activas y pasivas del sistema de corrosión, tales como el potencial de corrosión, la corriente de corrosión y la velocidad de corrosión, así como se muestra en la curva de polarización de la Figura 3-19. Esta curva se conoce como el diagrama de Stern (polarización no-lineal). El diagrama de Evans (polarización lineal) también se incluye para mostrar que ambos diagramas tienen en común el potencial de corrosión y la corriente de corrosión. La Figura 3-19 ilustra un comportamiento electroquímico hipotético de un metal M inmerso en un electrolito que contenga un oxidante como iones de H. Se aprecia el logaritmo de la corriente ya que de otra manera esta grafica no permitiría hallar una zona lineal [94].

Para sistemas electroquímicos que contienen muchos oxidantes, determinar el punto de corrosión es más complejo usando diagramas de Evans, pero el diagrama de Stern proporcionaría una curva similar de polarización como se muestra en la Figura 3-19, en la cual el potencial de corrosión y la corriente de corrosión se pueden determinar fácilmente al hacer una extrapolación de las partes lineales de las curvas anódica y catódica hasta que se intercepten.

Figura 3-19: Curva de polarización con la extrapolación de Tafel [94].



También, en la Figura 3-19 se encuentran las densidades de corriente $i_{o,H}$ y $i_{o,M}$ y sus contrapartes los potenciales $E_{o,H}$ y $E_{o,M}$. Para la evolución del hidrógeno y la oxidación del metal, respectivamente. Estos potenciales son conocidos como circuitos abiertos de potencial. Más allá, el límite de la densidad de corriente i_L para la polarización catódica, se incluye como una información adicional que se puede extraer de la curva de polarización [94].

De la Figura 3-19 se puede resumir:

- La curva puede obtenerse dinámicamente o estáticamente [94].
- Esta curva no lineal está dividida en dos partes. Si el $E > E_{corr}$, la parte de arriba representa una polarización anódica para la oxidación del metal M, por el contrario si $E < E_{corr}$, la parte de abajo es una polarización catódica para la reducción de hidrógeno. Ambas polarizaciones se derivan de un potencial de equilibrio electroquímico (potencial de corrosión) debido a la generación de sobrepotenciales anódico y catódico, los cuales se muestran arbitrariamente en la Figura 3-19 [94].
- Las dos curvas de polarización, anódica y catódica, muestran partes pequeñas lineales que son conocidas como líneas de Tafel, las cuales se usan para determinar las pendientes de Tafel. Estas pendientes se determinan usando los diagramas de Evans y Stern [94].
- La extrapolación de Tafel o las líneas de Evans presenta una gran importancia ya que en su intersección se encuentra el potencial de corrosión y la corriente de corrosión que a su vez es proporcional a la velocidad de corrosión [94].

El potencial de corrosión corresponde a un potencial mixto en el cual la velocidad de la reacción anódica es igual a la velocidad de la reacción catódica y la corriente neta es 0. En este punto el sistema está cambiando y el metal se está disolviendo y pierde masa [95].

La corriente de corrosión $I_{corr} = I_a = -I_c$ indica la corriente que se obtiene en los diagramas de Evans cuando se produce el cambio de comportamiento del sistema o también cuando las pendientes de Tafel tienen su intersección. A partir de la corriente de corrosión y el área afectada por el fenómeno corrosivo se puede hallar la densidad de corriente de corrosión. Este parámetro permite obtener la velocidad de corrosión la cual se haya con la siguiente ecuación:

$$V_{corr} = \frac{I_{corr} A_w}{zF\rho} \quad \text{Ecuación 3-9}$$

donde A_w es el peso atómico del material, z es el estado de oxidación del material, F la constante de Faraday y ρ la densidad del material.

Los ensayos de polarización potenciodinámica se realizaron con un potencióstato marca GAMRY reference 600 y el procedimiento para los ensayos se realizó siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM G5, las condiciones experimentales para el desarrollo del experimento fueron las siguientes:

- Solución a temperatura ambiente de NaCl al 3%.
- Potencial inicial (E_i): -0.3 (v).
- Potencial final (E_f): 0.4 (v).

- Velocidad de barrido: 0.5 (mV/s).
- Área de la muestra expuesta a la solución: 0.196 (cm²).
- En todos los ensayos se permitió un tiempo de estabilización de la solución de 45 minutos después de la inmersión de la muestra.

3.4.7.1.1. Corriente y potencial de corrosión

A partir de las curvas potenciodinámica se obtuvieron los valores de corriente de corrosión, potencial de corrosión y velocidad de corrosión mediante la extrapolación Tafel usando el software Gamry Echem Analyst.

3.4.7.1.2. Índice de porosidad

Se determinó el índice de porosidad total a través de la siguiente ecuación [1, 35, 96, 97]:

$$P = \frac{R_{ps}}{R_{pc}} * 10^{-\left| \frac{\Delta E_{corr}}{\beta_a} \right|} \quad \text{Ecuación 3-10}$$

donde R_{ps} es la resistencia a la polarización del sustrato de acero inoxidable AISI 304 sin recubrimiento alguno, R_{pc} es la resistencia a la polarización del recubrimiento, ΔE_{corr} es la diferencia entre el potencial de corrosión del recubrimiento y del sustrato y β_a es la pendiente de Tafel anódica obtenida con la técnica de extrapolación Tafel.

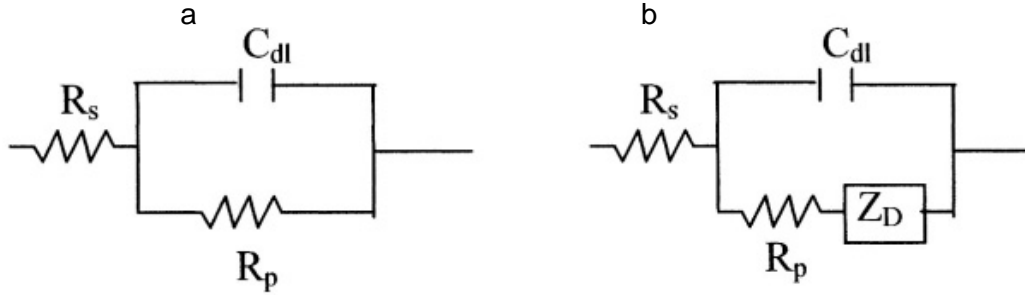
3.4.7.2. Espectroscopía de impedancia

La espectroscopía de impedancia electroquímica EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy por sus siglas en ingles) es muy usada en la caracterización del comportamiento de la corrosión de un electrodo. La caracterización de un electrodo incluye la determinación de la resistencia de polarización, la tasa de corrosión, y el mecanismo electroquímico. La utilidad de este método radica en el análisis de la corriente alterna, y el dato de impedancia, el cual está basado en el modelo del proceso de corrosión por un circuito eléctrico [94].

La técnica EIS está basada en la respuesta transiente de un circuito equivalente para la interface solución-electrodo. La respuesta puede ser analizada por la función de transferencia debido a una pequeña amplitud en el potencial de excitación a diferentes señales de barrido. Entonces, el potencial de excitación resulta en una respuesta en la corriente y viceversa.

En el método de impedancia, una perturbación de forma sinusoidal de amplitud pequeña, es usada en el sistema de corrosión modelándola con un circuito equivalente para determinar el mecanismo de corrosión y la resistencia de polarización, como se ilustra en la Figura 3-20. Así la función de transferencia es la relación entre la salida y la entrada [94].

Figura 3-20: Circuitos electroquímicos equivalentes a) transferencia de carga, b) control de difusión [94].

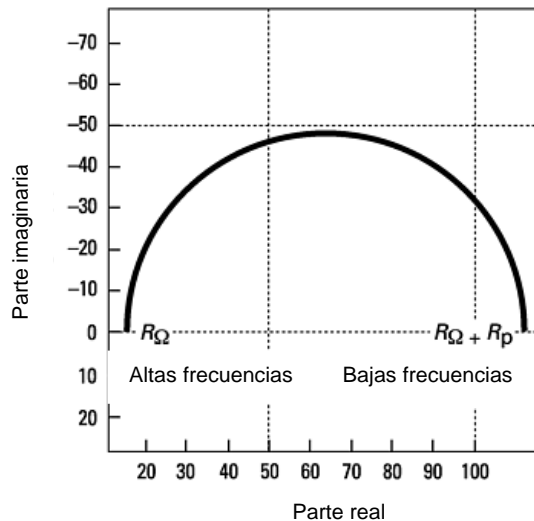


El valor de la impedancia total para el circuito de la Figura 3-20a se conoce a partir de la siguiente expresión:

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + (j\omega C_{dl} R_p)^\alpha} \quad \text{Ecuación 3-11}$$

Los diagramas en función de la frecuencia se representan por los diagramas de Nyquist y Bode. El diagrama de Nyquist consiste en graficar en el eje x la impedancia real Z' y en el eje y la impedancia imaginaria Z'' . En la Figura 3-21 se observa el diagrama de Nyquist que relaciona el circuito mostrado en la Figura 3-20a. Se entiende que la parte real relaciona a R_s , simbolizada en esta figura como R_Ω , ya que a altas frecuencias los capacitores se comportan como un corto, y la parte imaginaria relaciona a R_p y C_{dl} . A bajas frecuencias los capacitores se comportan como un circuito abierto, por lo tanto el valor de la impedancia en ese punto será el de $R_s + R_p$ o como se muestra en la Figura 3-21 $R_\Omega + R_p$ este valor indicaría la máxima impedancia del circuito.

Figura 3-21: Diagrama de Nyquist [98].

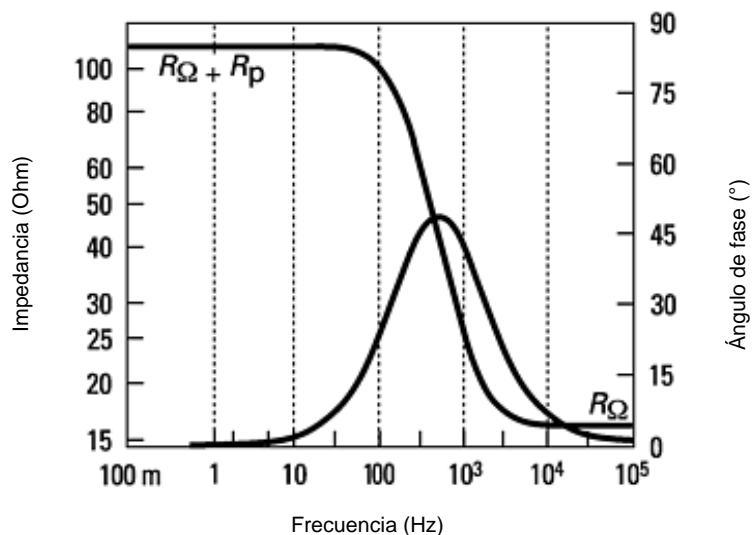


Como este es un circuito ideal se observa un semicírculo en el gráfico de Nyquist, sin embargo el diagrama de nyquist no brinda una información completa del proceso. Es por esto que se estudian mucho más los diagramas de Bode. En este caso específico el circuito implica un proceso de disolución de recubrimiento sin la formación de una

película protectora (proceso de transferencia de carga), donde existe un punto máximo de capacidad de la doble capa y se comporta posteriormente como una resistencia a la transferencia de carga [94]. Los gráficos de Bode, por otro lado, relacionan los diferentes parámetros de la impedancia en función de la frecuencia, como se puede observar en la Figura 3-22 [98]. Los gráficos de Bode más comunes son:

- Logaritmo base 10 del módulo de impedancia ($|Z|$) contra logaritmo base 10 de la frecuencia.
- Ángulo de fase contra logaritmo base 10 de la frecuencia, también conocido como diagrama de fase.

Figura 3-22: Gráficos de Bode del circuito eléctrico equivalente [98].

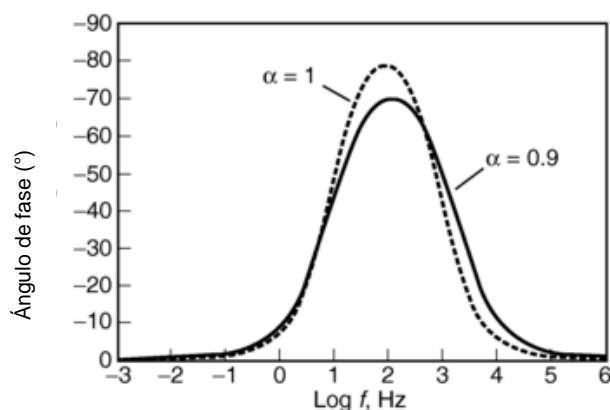


Los gráficos de Bode tienen la ventaja que contienen toda la información de un ensayo de EIS, debido a que las frecuencias están claramente especificadas, lo cual permite el estudio de los diferentes comportamientos a través del tiempo de ensayo [94]. La Figura 3-22 muestra la impedancia en función de la frecuencia y el circuito que se puede relacionar para esta grafica en especial es el mostrado en la Figura 3-20a para el cual la función de transferencia o el valor de la impedancia se establece mediante la ecuación 3-11. Se pueden definir los valores de impedancia a altas frecuencias y a bajas frecuencia ya que los capacitores tiene un comportamiento característico, para altas frecuencias tienden a comportarse como un corto, lo cual indica que el valor de la impedancia se aproxima al valor de R_s , para bajas frecuencias el comportamiento capacitivo se representa mediante un circuito abierto, por lo tanto el valor de la impedancia tiende a ser la suma entre R_s y R_p . Para la Figura 3-22 el valor de la impedancia a altas frecuencias corresponde a R_Ω y para bajas frecuencias corresponde a $R_\Omega + R_p$.

En los diagramas de Bode, $|Z|$, la presencia de una meseta horizontal se asocia a los elementos resistivos, ya que los valores de las resistencias no cambian con respecto a la frecuencia, mientras que las pendientes negativas se asocian a elementos capacitivos (una pendiente con valor de -1 representa un proceso de difusión de Warburg), y las pendientes positivas están relacionadas a elementos inductivos. Los valores de la resistencia del electrolito y la transferencia de carga pueden visualizarse a altas y bajas frecuencias, respectivamente [94].

Por otro lado, en el diagrama de fase se pueden establecer las frecuencias de formación de capacitores y los puntos de relajación, los cuales representan el momento en que se rompe la protección debido a la probable penetración de electrolito y la consecuente disolución del recubrimiento. En la Figura 3-23 se muestra la representación del ángulo en función de la frecuencia. Como solo se muestra un pico definido, se indica la existencia de un circuito RC como el mostrado en la Figura 3-20a. También se observa la presencia de α , que para un valor de 1 indica la presencia de un capacitor ideal el cual no tiene fugas. Sin embargo, a medida que el electrolito interactúa con la muestra se presenta una pérdida de la capacitancia en el sistema y por lo tanto el valor de α disminuye o no es igual a 1. Un valor para el ángulo de 90 representa un capacitor perfecto ya que este elemento eléctrico presenta un desfaseamiento entre las señales de corriente y voltaje sinusoidales. Conforme menor sea el ángulo, la capacidad del capacitor será reducida formando una capa no perfecta con penetración de electrolito [94].

Figura 3-23: Ángulo de fase en función de la frecuencia [62].



Los resultados obtenidos por EIS pueden ser analizados mediante la inspección de los gráficos de Nyquist, o Bode con cálculos simples o pueden ser ajustados con el uso de modelos de circuitos eléctricos equivalentes, CEE, para la representación de la celda electroquímica [94].

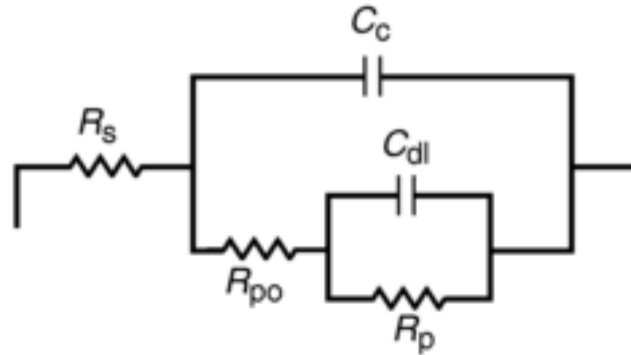
La celda de corrosión tiene una serie de reacciones análogas a un circuito eléctrico compuesto por las combinaciones específicas de resistores y capacitores, como el mostrado en la Figura 3-20. Cuando los datos de EIS se simulan con un circuito eléctrico equivalente, se obtienen diferentes parámetros eléctricos que se pueden utilizar para obtener información sobre velocidad de corrosión y los mecanismos de corrosión [94]. En el CEE los términos de impedancia Z y resistencia R se refieren a elementos que limitan el flujo de electrones o corriente en un circuito. En corriente directa solo las resistencias producen este efecto, mientras que en corriente alterna lo producen los capacitores. La impedancia puede ser representada por un número complejo donde la resistencia representa la parte real y los capacitores la componente imaginaria [94].

En la simulación de procesos electroquímicos utilizando espectroscopía de impedancia, la impedancia no varía su valor con respecto al cambio de la frecuencia y es utilizada para la representación de la resistencia de la solución, a la transferencia de carga o

polarización y la resistencia del poro [99]. El capacitor es utilizado para sistemas donde la doble capa o el recubrimiento mismo tienen la capacidad de cargarse sin permitir el flujo de cargas a través de ellos. El inductor, si bien es cierto no tiene un significado electroquímico análogo, es útil en la simulación de procesos de desorción de especies de la doble capa, como en el caso de películas pasivas inestables. La impedancia de Warburg representa procesos mixtos entre capacitor y resistencia y no es un elemento que encuentre analogía en corriente alterna, es más bien, al igual que el elemento de fase constante, puramente electroquímico [94].

Finalmente, como un anticipo a los resultados encontrados en este trabajo en la Figura 3-24 se muestra el circuito equivalente utilizado para la simulación de los resultados obtenidos para EIS.

Figura 3-24: Circuito equivalente utilizado para la simulación de los resultados obtenidos con EIS [62].



donde R_s es la resistencia del electrolito, R_{po} simboliza la resistencia de poro del recubrimiento, R_p es la resistencia en la interfaz entre el recubrimiento y el sustrato, C_c es una capacitancia que representa la fase constante del recubrimiento, C_{dl} representa el elemento de fase constante en la interfaz del recubrimiento – sustrato. Finalmente, la impedancia equivalente de la capacitancia o elemento de fase constante se representa con la siguiente ecuación:

$$Z = Y_0^{-1}(j\omega)^{-\alpha} \quad \text{Ecuación 3-12}$$

donde Y_0 equivale a la capacitancia, ω es la frecuencia, j simboliza un número imaginario, y α representa qué tan ideal es la capacitancia, cuando tiene un valor de 1 simboliza un capacitor perfecto libre de fugas, para un valor entre 0.5 y 1 representa la existencia de fugas que simbolizan el flujo de electrones hacia el sustrato.

Para el circuito de la Figura 3-24 aplica el mismo concepto explicado anteriormente, en el cual a frecuencias altas los capacitores se comportan como un corto, por lo tanto, la impedancia tiende a R_s , para frecuencias bajas los capacitores se comportan como un circuito abierto, por lo tanto, el valor de la impedancia está dado por $R_s + R_{po} + R_p$.

La función de transferencia de este circuito equivale a hacer la conexión en paralelo entre R_p y C_{dl} , luego sumar R_{po} y hacer un circuito paralelo con C_c , al cual finalmente se le suma el valor de R_s y se muestra en la siguiente ecuación: